

Trabajo Fin Máster

Máster en Ingeniería Industrial

Síntesis de polvos nanométricos de óxido de hierro para el uso del hidrógeno como energía limpia

Autor: Manuel Cepero Mejías
Tutor: Ranier Sepúlveda Ferrer
Co-tutor: Pedro Javier Lloreda Jurado

**Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y
del Transporte**
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla
Sevilla, 2021



Trabajo Fin Máster
Máster en Ingeniería Industrial

Síntesis de polvos nanométricos de óxido de hierro para el uso del hidrógeno como energía limpia

Autor:

Manuel Cepero Mejías

Tutor:

Ranier Sepúlveda Ferrer

Profesor titular

Co-tutor:

Pedro Javier Lloreda Jurado

Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2021

Trabajo Fin de Máster: Síntesis de polvos nanométricos de óxido de hierro para el uso del hidrógeno como energía limpia

Autor: Manuel Cepero Mejías

Tutor: Ranier Sepúlveda Ferrer

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2021

El Secretario del Tribunal

A mi familia

A mis maestros

Agradecimientos

Me gustaría dedicar estas líneas para agradecer a todos aquellos que me han ayudado a conseguir uno de mis sueños, ser Ingeniero Industrial.

A Ranier, porque, aunque su agenda le apretaba, nunca le faltó un segundo para aconsejarme.

A mis compañeros, que con el tiempo se han convertido en amigos, por acompañarme y darle otro color a esta dura etapa.

A mi familia, Papá, Mamá y Fernando, por procurar siempre lo mejor para mí, incluso comprometiendo el bien propio.

A Raquel, por convertirse en un apoyo fundamental y creer siempre en mí y mis capacidades.

Por último, y no menos importante, a Javier, por la paciencia que ha demostrado, por transmitirme todo su conocimiento y por cada segundo que me ha dedicado. Sé que he abusado de tu conocimiento, pero gracias a ti me llevo una experiencia magnífica con este trabajo. El futuro es sabio y le deparará lo mejor a aquel que lo merece, y yo no tengo ninguna duda que tú eres merecedor de la mejor de las suertes.

Manuel Cepero Mejías

Sevilla, 2021

La demanda de energía crece cada vez más, siendo necesario encontrar alguna alternativa a los combustibles fósiles, no solo por la limitación de estos, sino por los problemas medio ambientales que puede conllevar su uso. Entre estas nuevas formas de energía verde destaca el hidrógeno, concretamente con el proceso *steam iron process* (*SIP*), que se refiere al almacenamiento, producción y purificación de hidrogeno por reacciones *redox*.

Las aplicaciones *SIP* necesitan de materiales de hierro porosos que puedan mejorar los inconvenientes que aún presentan. El uso de materiales de este tipo puede favorecer la oxidación y reducción, al igual que el aumento de porosidad, ya que aumenta la superficie del material, y por tanto la mejora del rendimiento del ciclo, es decir, aumento del hidrógeno limpio del que disponer.

En el presente trabajo se realiza la síntesis vía sol-gel de polvos nanométricos de hematita, Fe_2O_3 , con diferente porcentaje en peso de dopante, Al_2O_3 , utilizando el método de solidificación direccional (*freeze casting*) con canfeno como líquido vehicular para la fabricación de muestras porosas. El polvo nanométrico será caracterizado mediante *DSC-TGA*, *DRX* y *SEM*, y las muestras porosas mediante el microscopio óptico, el ensayo Arquímedes y el análisis de imagen para estudiar su estructura interna y porosidad, relacionándola con los parámetros de conformado, velocidad y gradiente de solidificación.

Con la información obtenida en este trabajo se podrán en un futuro realizar ensayos *redox* a muestras desarrolladas de la manera propuesta y evaluar la capacidad de esta técnica de ser empleada en la fabricación de células de combustible en *SIP*.

Abstract

In the last decades, the energy demand is substantially increasing. Currently, these increments in energy demand are mainly covered with the use of energy from fossil fuels. However, the continued use of this type of energy poses severe long-term problems. The limited availability of fossil fuels and the serious environmental problems they cause make their use unsustainable indefinitely. Thus, the implementation of cleaner and more sustainable alternative energy sources is essential. Hydrogen source energies stand out as green energies, especially in the steam iron process (SIP). This process refers to the storage, production and hydrogen purification by redox reactions.

SIP applications require porous iron materials that can improve the current disadvantages. The oxidation and reduction can be improved by using this type of materials or increasing the porosity rate since it increases the material's surface. Consequently, it enhances the cycle performance providing more hydrogen available.

This project performs the synthesis of nanometric hematite powders with the different dopants weight percentages. This achievement is developed using the freeze casting method with camphene as a solvent to manufacture porous samples. The nanometer powder will be characterized through DSC-TGA, DRX and SEM techniques. The porous samples by the optical microscope, Archimedes test, and the image analysis will show its internal structure and porosity. Solidification rate and thermal gradient will be related to the obtained morphology.

From the information acquired in this research, relevant redox test can be carried out to samples in the future. This goal can be achieved following the methodology proposed in this document. Subsequently, the viability of introducing this technique in the manufacture of fuel cells in SIP should be assessed.

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Abstract	xiii
Índice	xv
Índice de Tablas	xvii
Índice de Figuras	xix
1 Introducción y objetivos	1
2 Marco teórico	5
2.1 <i>Freeze casting</i>	5
2.1.1 Etapas del freeze casting	6
2.1.2 Estado del arte. Historia del <i>freeze casting</i>	8
2.2 <i>Steam Iron Process</i>	14
2.3 <i>Métodos de síntesis de hematita</i>	15
2.4 <i>Uso de alúmina como dopante</i>	17
3 Procedimiento experimental	21
3.1 <i>Síntesis de polvos nanométricos</i>	21
3.2 <i>Obtención de materiales porosos mediante freeze casting</i>	27
3.2.1 Preparación de la suspensión	27
3.2.2 Vertido y solidificación	28
3.2.3 Sublimación de la pieza	29
3.2.4 Ciclo de sinterización	29
3.3 <i>Caracterización de las muestras</i>	30
3.3.1 Ensayo Arquímedes	30
3.3.2 Preparación metalográfica	31
4 Resultados y discusión	33
4.1 <i>Caracterización del polvo</i>	33
4.2 <i>Conformado por freeze casting</i>	36
4.2.1 Influencia de la carga de sólido	41
4.3 <i>Densidad y porosidad</i>	45
5 Conclusiones	47
6 Bibliografía	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 - Proporciones de los reactivos empleados en las soluciones para la síntesis de hematita pura	22
Tabla 3.2 - Proporciones de los reactivos empleados en las soluciones para la síntesis de hematita dopada con 2% en peso de alúmina	22
Tabla 3.3 - Proporciones de los reactivos empleados en las soluciones para la síntesis de hematita dopada con 3% en peso de alúmina	23
Tabla 3.4 - Pesos moleculares de productos y reactivos involucrados en la síntesis sol-gel de la hematita dopada	23
Tabla 4.1 – Parámetros de solidificación de muestras con 20% en volumen de polvo.	37
Tabla 4.2 – Tamaño de pared y poro para las diferentes alturas de las muestras con 20% en volumen de polvo.	40
Tabla 4.3 - Parámetros de solidificación de muestras con 10% en volumen de polvo.	41
Tabla 4.4 – Tamaño de pared y poro para las diferentes alturas de las muestras con 10% en volumen de polvo.	43
Tabla 4.5 – Porcentaje de porosidad superficial.	44
Tabla 4.6 – Datos arrojados por el ensayo Arquímedes para muestras con el 10% en volumen de polvo	45
Tabla 4.7 - Datos arrojados por el ensayo Arquímedes para muestras con el 20% en volumen de polvo	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Consumo de energía por fuente. [1]	1
Figura 1.2 – Métodos de producción de hidrógeno [5].	3
Figura 2.1 - Número de artículos publicados sobre freeze casting desde el año 2000 [6].	6
Figura 2.2 - Fases del proceso de <i>freeze casting</i> [7].	6
Figura 2.3 - Propiedades de los diferentes líquidos vehiculares usados [8].	7
Figura 2.4 - Sección transversal a la dirección de solidificación del gel agua-agar, con 5% en peso de agar, y velocidades de cristalización de (a) $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$, (b) $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$, (c) $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ y (d) $0,88 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$. [13]	9
Figura 2.5 - Microestructura (a) alrededor de los poros macroscópicos alineados y (b) la matriz de Si_3Ni_4 (25 vol%, -80°C). [15]	10
Figura 2.6 - Dentritas del canfeno en mezcla con 3% en volumen de Al_2O_3 . [16]	11
Figura 2.7 - Porosidad en función del porcentaje en volumen de poliestireno en muestras de alúmina. [17]	11
Figura 2.8 – Molde usado para los ensayos en Sepúlveda et al. [18]	12
Figura 2.9 - Estructura de poros de muestras del 5% en volumen de hematita a diferentes temperaturas de solidificación: (a) 30, (b) 35, (c) 40 y (d) $42,5^\circ\text{C}$. La flecha indica la dirección de solidificación. [18]	13
Figura 2.10 - Diagrama conceptual de (a) ciclo <i>redox SIP</i> y (b) cronograma alternando ciclos <i>redox</i> y combustiones intercaladas con oxígeno diluido. [25]	15
Figura 2.11 - Diagrama del proceso sol-gel. [26]	16
Figura 2.12 - Comparación de los métodos más usados para la síntesis de hematita. [26]	17
Figura 2.13 - Porcentaje de reducción de magnetita dopada con 0, 3, 6, 12 % de alúmina a (a) 750°C y (b) 850°C . [31]	18
Figura 2.14 - (a) Magnetita dopada con 3% en peso de alúmina y reducida por una mezcla gaseosa de CO-CO_2 a 850°C durante 5 minutos. (b) Magnetita dopada con 6% alúmina y reducida a 750°C durante 30 minutos. (c) Magnetita dopada con 6% alúmina y reducida a 850°C durante 60 minutos. (d) Magnetita sin dopar y reducida a 850°C durante 750 min. [31]	19
Figura 3.1 - Montaje empleado para realizar la síntesis del polvo de hematita (antes de la formación del gel).	23
Figura 3.2 - Montaje empleado para realizar la síntesis del polvo de hematita (una vez formado el gel).	24
Figura 3.3 - Gel de hematita seco	24
Figura 3.4 – Ciclo de calcinación.	25
Figura 3.5 - Vasija con agua destilada y polvo calcinado.	26
Figura 3.6 - Polvos nanométricos: (a) En el baño de arena, (b) Tras el baño de arena.	26
Figura 3.7 - Triturado de polvo en mortero de ágata.	27
Figura 3.8 - Esquema del molde utilizado para la solidificación. [32]	28
Figura 3.9 - Ciclo de sinterizado	30
Figura 3.10 – Disposición del ensayo Arquímedes	31

Figura 4.1 – <i>DSC-TGA</i> para muestra de gel seco de polvo con 0% en peso de dopante.	34
Figura 4.2 – Patrón de difracción de rayos x (<i>DRX</i>) para muestra de polvo calcinado con 3% en peso de dopante	35
Figura 4.3 – Microestructura de los diferentes polvos sintetizados observados en <i>SEM</i> .	35
Figura 4.4 – Curva de enfriamiento para los diferentes termopares en una muestra del 10% en volumen de polvo dopado con un 3% en peso de alúmina	36
Figura 4.5 – Microestructura observada al microscopio óptico con objetivo x5 (aumento total x50) de muestras del 20% en volumen de polvo, con flecha indicando la dirección de solidificación.	38
Figura 4.6 – Morfología de las microestructuras de las muestras analizadas dependiendo del gradiente y velocidad de solidificación.	39
Figura 4.7 – Efecto del gradiente térmico y la velocidad de solidificación sobre la morfología de la muestra. [34]	39
Figura 4.8 – Microestructura observada al microscopio óptico con objetivo x5 (aumento total de x50) de muestras del 10% en volumen de polvo, con flecha indicando la dirección de solidificación.	42

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En la actualidad existen muchas mejoras en la industria que hacen posible que hasta las aplicaciones más difíciles e impensable se puedan conseguir. Hasta no hace mucho solo se conocían los combustibles fósiles como potenciales fuentes de energía, sin embargo, con el avance actual, saltan rápidamente a la palestra otras formas de energía que no son recursos limitados. Aunque es cierto que la obtención de energía por combustibles fósiles está ampliamente estudiada, no es menos cierto que la disminución de los mismos y los graves problemas medioambientales que generan hacen necesaria la transición hacia nuevas formas de obtención de energía limpia.

El sistema energético está basado principalmente en combustibles fósiles, como puede ser el carbón, el petróleo o el gas natural, estando los yacimientos muy localizados y limitados, además, las emisiones que se producen durante su combustión son perjudiciales para la salud y el medio ambiente. En la *figura 1.1* se muestra el consumo hasta 2020 por fuente de energía.

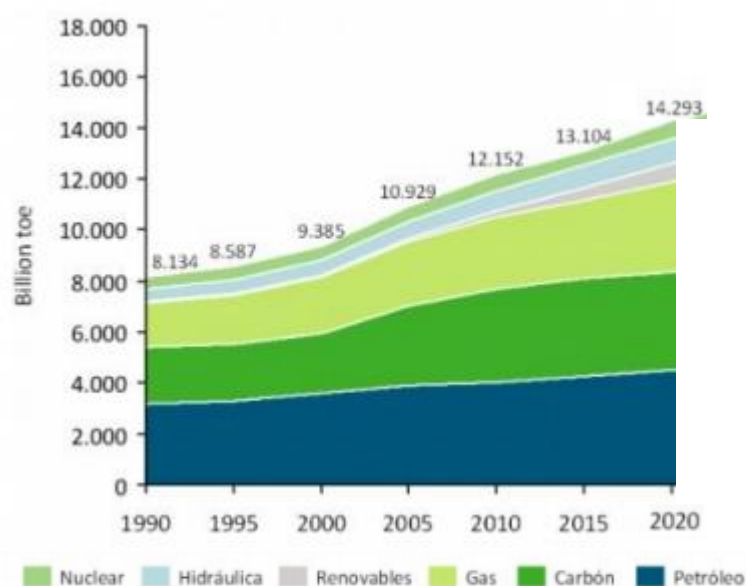


Figura 1.1 – Consumo de energía por fuente. [1]

Como se puede observar en la *figura 1.1*, la dependencia de combustibles fósiles aún es muy fuerte, una situación que resulta inviable por los inconvenientes recién comentados (pocas reservas, impacto negativo sobre la salud y el medioambiente). Debido a ello, se observa a partir de 2005 una creciente presencia de energías renovables, representadas en color gris en el gráfico, cuyo peso va aumentando progresivamente. Sin embargo, aún le queda cierto recorrido hasta relevar a los combustibles fósiles para el consumo energético.

Existen alternativas ampliamente conocidas a los combustibles fósiles como puede ser la energía solar, eólica o hidráulica, aunque también existen otras alternativas menos conocidas y con un gran margen de desarrollo que podrían tener un potencial energético inmenso, como sería el hidrógeno.

Como se comentó anteriormente, existe la necesidad de reducir la dependencia a los combustibles fósiles ya que son recursos limitados, además se ha comprobado que existen formas de energía mucho más limpias, con un efecto muy inferior, incluso nulo, sobre el medio ambiente del que estos combustibles pueden llegar a tener.

Ante este problema, el hidrógeno se erige como un combustible completamente limpio y con muchas ventajas que hacen que valga la pena su estudio. Algunas de ellas son [2]:

- Es una fuente limpia, no consume recursos naturales ni ningún tipo de residuos, no hay productos secundarios ni tóxicos que deriven del proceso en que se vea involucrado.
- En la inmensa mayoría de los casos, su uso es más seguro que el del combustible al que reemplaza.
- Tiene una alta eficiencia, sus celdas de combustible convierten la energía química directamente en eléctrica, siendo altamente eficiente.
- Alta velocidad de inflamación, por tanto, buena aplicabilidad para motores de combustión interna.

Atendiendo a estas ventajas se puede deducir lo beneficioso que sería el poder producir hidrógeno limpio a partir de materiales comunes en la naturaleza como podría ser el hierro y sus óxidos. Cabe decir que el hidrógeno no es considerado como una fuente de energía primaria, sino como una fuente de transporte o acumulación de energía.

Puede ser producido por diferentes métodos, denominándose gris, azul o verde dependiendo de cual sea su método de obtención. Los dos primeros se refieren a la obtención de hidrógeno mediante combustibles fósiles o derivados de los mismos y el verde, el más interesante desde el punto de vista medioambiental, se genera a partir de la descomposición de moléculas de agua sin ninguna emisión perjudicial a la atmósfera [3]. En este trabajo se apuesta por la obtención de hidrogeno verde, utilizando las reacciones *redox* (oxidación-reducción).

Teniendo en cuenta que la reducción de la hematita y la magnetita se produce principalmente mediante [4]:



Esta reacción ocurrirá en la superficie del material, por tanto, resulta de interés la obtención de un material poroso, el cual tendrá mas superficie y presentará más potencial para liberar hidrógeno.

El hidrógeno que actualmente se usa es de diferentes procedencias [5] como se puede observar en la *figura 1.2*, siendo algunas de origen fósil o con emisiones perjudiciales. Por esto sería conveniente indagar en el almacenamiento, producción y purificación de hidrogeno por reacciones *redox*, denominado como *steam iron process (SIP)*. Para la aplicación del mismo, sería necesario un material que se oxide y reduzca con facilidad, como podría ser el óxido de hierro, y que sea poroso para aprovechar mejor la reacción química y se incremente el rendimiento de la producción.

Method	Source	
	Primary energy	Material
M1 Electrolysis	Electrical	Water
M2 Plasma arc decomposition		Fossil fuels
M3 Thermolysis	Thermal	Water
M4 Thermochemical processes	Water splitting	Water
M5	Biomass conversion	Biomass
M6	Gasification	
M7	Reforming	
M8 PV electrolysis	Photonic	Water
M9 Photocatalysis		
M10 Photoelectrochemical method		
M11 Dark fermentation	Biochemical	Biomass
M12 High temperature electrolysis	Electrical + Thermal	Water
M13 Hybrid thermochemical cycles		
M14 Coal gasification		
M15 Fossil fuel reforming		
M16 Biophotolysis	Photonic + Biochemical	Biomass + Water
M17 Photofermentation		
M18 Artificial photosynthesis		
M19 Photoelectrolysis	Electrical + Photonic	Water

Figura 1.2 – Métodos de producción de hidrógeno [5].

Ante este panorama, el objetivo de este trabajo consiste en la fabricación de un material poroso cuya oxidación y reducción sea favorable. Esto se llevará a cabo en diferentes partes:

- Síntesis de las partículas nanométricas: el material base es óxido de hierro, hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) para ser más concreto, el cual estará dopado con alúmina (Al_2O_3). Por tanto, a partir de los nitratos iniciales, que contienen hierro y aluminio, se fabricaran los polvos nanométricos para su correcta implementación en el material poroso. Esto se realizará mediante el método del gel citrato, es decir por sol-gel.
- Fabricación de material poroso: una vez se disponga de los polvos, se usará el *freeze casting*, o método de la solidificación direccional, para el conformado de piezas porosas.
- Caracterización del material poroso: Con las piezas correctamente formadas, se caracterizará la densidad y porosidad, tanto abierta como cerrada, del material resultante, y se observará al microscopio su estructura y morfología.

2 MARCO TEÓRICO

Para la obtención de hidrógeno se plantea hacerlo mediante piezas porosas, las cuales se conforman a partir de la técnica de *freeze casting* (también denominado solidificación direccional o *ice templating*), empleando polvos nanométricos de óxido de hierro dopados con alúmina previamente sintetizados vía sol-gel, siendo de interés la aplicación final de piezas en el desarrollo de sistemas SIP.

En aras de la claridad del documento, se presentarán en este capítulo tres apartados, detallando en cada uno los diferentes puntos recién comentados.

2.1 Freeze casting

El *freeze casting* es una técnica cuyo objetivo final es la fabricación de estructuras porosas, cuya microestructura interna y porosidad pueden ser personalizadas a través del control de las distintas variables que regulan el proceso de solidificación del solvente que constituye el medio continuo de una dispersión. Además, otro punto fuerte de esta técnica es su flexibilidad, ya que cambiando algunas características de la suspensión, como puede ser la fracción de partículas o los aditivos, o cambiando la forma de solidificación, ya sea la técnica, temperatura o molde, el tamaño y forma de los poros pueden ser ajustados [6].

Estas propiedades tan beneficiosas hacen que sea una técnica cada vez más atractiva, incrementando exponencialmente los estudios científicos publicados desde el inicio del siglo XXI. En la *figura 2.1* se comprueba este aumento hasta 2016, siendo este último con un total de más de 160 artículos el mayor.

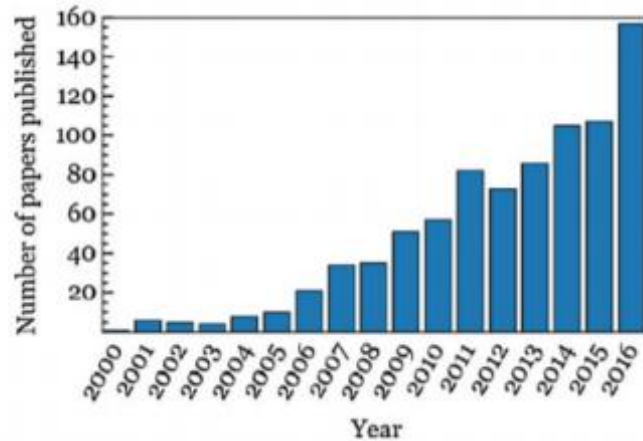


Figura 2.1 - Número de artículos publicados sobre freeze casting desde el año 2000 [6].

2.1.1 Etapas del freeze casting

El *freeze casting* consiste esencialmente en cuatro etapas bien diferenciadas, la preparación de la suspensión, solidificación, sublimación y sinterización. En primer lugar, se prepara la suspensión, añadiendo a un líquido vehicular (en el caso de este proyecto se trabajará con canfeno) las partículas sólidas. Una vez esta suspensión es preparada se solidifica en un ambiente controlado, formando cristales de líquido vehicular, cuyo contorno queda rodeado por las partículas sólidas empujadas durante el crecimiento del cristal. Al material tras esta etapa se le denomina *pieza verde*. Tras esto, se produce la sublimación del cristal del líquido vehicular dejando la estructura porosa de las partículas de sólido, que recibe el nombre de *pieza liofilizada*. Por último, se sinteriza la pieza en el horno para que gane consistencia y aumente sus propiedades mecánicas, denominándose la pieza resultante de todo el proceso como *pieza sinterizada*. Estas fases se pueden observar en la *figura 2.2*.

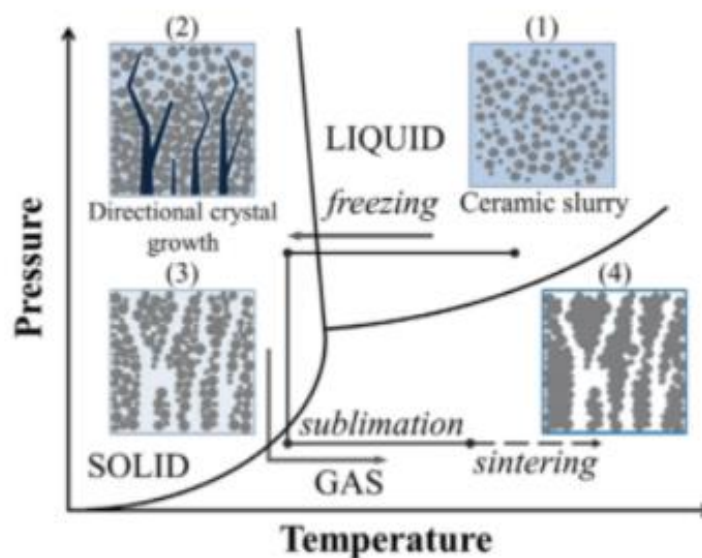


Figura 2.2 - Fases del proceso de *freeze casting* [7].

2.1.1.1 Preparación de la dispersión

Esta fase inicial tiene ciertas consideraciones que deben tenerse en cuenta. En primer lugar, la mezcla debe ser homogénea, por tanto, las partículas de sólido deben estar suspendidas de manera estable y su concentración debe ser constante a lo largo de todo el fluido. Es común usar valores entre el 10% y el 40% en volumen de polvo nanométrico [8] para la preparación de esta dispersión, dependiendo de la porosidad que se desee. Es importante controlar la temperatura y la estabilidad de la suspensión en el mezclado para garantizar que la misma se encuentre líquida hasta el momento que empiece la solidificación y no se produzca formación de aglomerados y la consiguiente sedimentación, resultando diferentes densidades dentro de la misma pieza [8].

Con respecto al líquido vehicular el agua es el más usado, sin embargo, el uso de canfeno y terbutanol se están extendiendo debido a las características peculiares que presentan cada uno de ellos en comparación con el agua (diferente punto de solidificación, morfología de los cristales, etc). En la *figura 2.3* se puede ver una comparación entre los tres componentes citados.

Solvent	Water	Camphene	Naphthalene-Camphor	Tert-butyl alcohol
Solidification temperature	0°C or lower, depending on slurry composition	44–48 °C	Naphthalene: 80 °C Camphor: 180 °C Eutectic: 31 °C	25.3 °C 8 °C for the slurry
Typical slurry preparation temperature	RT	60 °C	60 °C	RT
Viscosity	1.78 mPa.s at 0°C	1,4 mPa.s at 47 °C	Naphthalene: 0,91 mPa.s at 80 °C Camphor: 0,63 mPa.s at 180 °C	
Volume change associated to solidification	9 %	-3.1 %	Negative. Depends on the composition.	2 %
Vapor pressure in solid state	0,1 kPa at -20°C	2 kPa at 55 °C	Naphthalene: 0,13 kPa at 52 °C Camphor: 0,13 kPa at 41 °C	6,4 kPa at 40 °C
Usual sublimation conditions	Freeze-dryer, trap at -50 °C or -85 °C	Room temperature and atmospheric pressure	Room temperature and atmospheric pressure	85 °C, atmospheric pressure
Pores morphology	Lamellar channels	Dendritic channels	Dendritic channels or dense, depending on the composition	Prismatic channels
Environmental friendliness (Hazard Codes)	-	Highly flammable (F)	Highly flammable (F), harmful (Xn), dangerous for the environment (N)	Highly flammable (F), harmful (Xn)
Price	-	100€/kg	40€/kg	300€/kg
Comments	Very strong anisotropy of surface tension, leading to the formation of lamellar ice crystals		Inhibition of particles rejection with the eutectic composition (no residual porosity)	Freeze-gelcasting with acrylamide. High strength of green body.

Figura 2.3 - Propiedades de los diferentes líquidos vehiculares usados [8].

Si se utiliza como líquido vehicular el canfeno, un compuesto que a temperatura ambiente se encuentra en estado sólido y por encima de 44-48 °C en estado líquido, la elaboración de las mezclas se debe realizar a la temperatura de 60 °C para poder encontrarse en este estado. Si se usará terbutanol, se podría llegar a hacer a 8 °C.

Es común añadir a las suspensiones algún tipo de dispersante, como puede ser ácido esteárico. El dispersante es una cadena polimérica en cuyo extremo posee un grupo funcional carboxilo, el cual se ancla a la superficie de la partícula, recubriéndola con el fin de neutralizar sus cargas y crear una capa que apantalle los efectos de atracción-repulsión entre partículas. De esta manera se facilita la estabilidad de las partículas en suspensión y se evita la aparición de efectos indeseados tales como la aparición de aglomerados de partículas o sedimentación.

2.1.1.2 Solidificación

Es una etapa de suma importancia en el proceso, debido a que en ella se define la porosidad final de la pieza. Las dentritas que se crean en el proceso de solidificación empujan a las partículas sólidas hacia los espacios interdentríticos, ajustándose al contorno de los cristales de disolvente que más tarde formarán la red porosa cuando sean sublimados.

Para esta fase se realiza un molde especial que favorezca el *freeze casting*, el cual se detallará más adelante en el trabajo.

La solidificación depende en gran medida del líquido vehicular que se decida usar, ocurriendo a -15°C si se usa agua o en torno a 43°C si se usa canfeno. Cabe decir que, en el caso del agua, tras la solidificación se expandirá su volumen en torno a un 9% y en el caso del canfeno se reducirá aproximadamente un 3% [9].

2.1.1.3 Sublimación

Una vez resuelta la fase de solidificación, se pasa a esta fase, en la que el líquido vehicular cambia su estado de sólido a gaseoso con el fin de remover los cristales de solvente presentes en la estructura. Los espacios que ocupaban los cristales de disolvente sólidos son los que posteriormente se convertirán en los poros de la pieza.

Es interesante remarcar que la sublimación del canfeno se puede realizar a temperatura ambiente, sin embargo, en el caso del agua, sería necesario usar un liofilizador que pudiera alterar las condiciones de temperatura y presión para obtener las condiciones necesarias para la sublimación.

2.1.1.4 Sinterización

Cuando la muestra ya está liofilizada al completo (ha perdido todo el líquido vehicular mediante la sublimación) se procede a la sinterización para dotar de resistencia y mejores propiedades mecánicas a la muestra. Se usan temperaturas altas, cercanas al punto de fusión, para así conseguir que las partículas que componen las paredes del material cohesionen correctamente, es decir, exista difusión atómica entre las superficies de contacto de las partículas y se produzca una mejora de las propiedades mecánicas de la pieza.

Los restos orgánicos, dispersante, aglutinante, e incluso si quedara algún resto de líquido vehicular en cualquier ramificación secundaria, son eliminados en este paso debido a las altas temperaturas.

2.1.2 Estado del arte. Historia del *freeze casting*

2.1.2.1 Siglo XX

El método de la solidificación direccional no es un método reciente, aunque lo parezca debido al gran avance que ha existido en la investigación en los últimos tiempos. Sus inicios se remontan al año 1908, cuando Bobertag y Lottermoser comienzan a investigar sobre la solidificación en suspensiones.

Lottermoster se centró en la formación de materiales por solidificación con estructura formada por paneles tipo sándwich [10], mientras que Bobertag concluyó que los cambios estructurales

generados en el material congelado tenían una relación directa con la fuerza que se ejercía sobre la materia debido a la expansión de los cristales de hielo [11].

Sin embargo, no es hasta el año 1954 que Maxwell y colaboradores [12] introducen el método de la solidificación direccional como se conoce hoy en día, es decir, con preparación de mezcla y aglutinante, vertido sobre el molde, solidificación y sublimación. En este estudio se usa esta técnica para la fabricación de alabes de turbocompresores.

Entre otros aspectos, los autores destacan ciertos puntos a mejorar del proceso:

- Dificultad en el moldeo para obtener geometrías complejas cuando la fluidez no es elevada.
- Las grietas y distorsiones que pueden aparecer durante el secado
- Complicada extracción del molde de la muestra congelada.
- Utilización del liquido vehicular adecuado dependiendo de la aplicación.

Finalizando el siglo XX, otros autores como Ton y Gryte en 1985 [13], hicieron investigaciones sobre la solidificación direccional con una suspensión acuosa de agar. Su objetivo era ver la influencia del gradiente térmico empleado en la solidificación y así poder predecir el tamaño de los cristales de hielo. En este estudio se concluyó que a medida que se disminuye la velocidad de solidificación, los canales que se aprecian son de mayor tamaño. En la *figura 2.4* se puede observar las secciones de las estructuras que se apreciaron en este ensayo a diferente velocidad de solidificación.

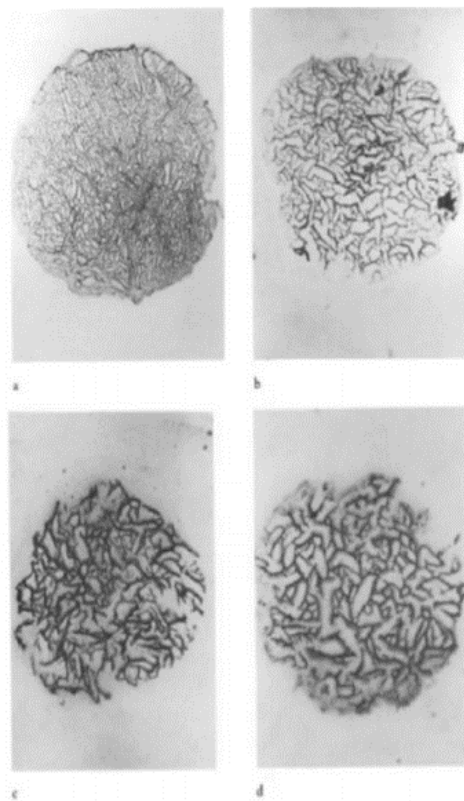


Figura 2 4 - Sección transversal a la dirección de solidificación del gel agua-agar, con 5% en peso de agar, y velocidades de cristalización de (a) $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$, (b) $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$, (c) $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$ y (d) $0,88 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$. [13]

2.1.2.2 Inicios del siglo XXI

Con la entrada del siglo XXI, crece exponencialmente el interés por este método, y con ello las investigaciones que se realizan sobre el mismo. En el año 2001, Sofie y Dogan [14] investigaron un método para la producción de materiales porosos de alúmina, utilizando como líquido vehicular el agua. También incorporaban glicerol como aglutinante, ya que era capaz de reducir la viscosidad de la suspensión y así facilitar su vertido, y polimetacrilato de amonio como dispersante. Cabe destacar que la proporción de partículas sólidas empleada era superior al 60% en volumen.

El año siguiente, 2002, Fukusawa et al. [15] se basaron en este estudio para realizar otro de similares características, con la diferencia de que sustituyeron la base de alúmina por nitruro de silicio, concluyendo que la temperatura de sinterización tiene influencia en el crecimiento del grano, mejorando este último con el aumento de temperatura. En la *figura 2.5* se ilustra la la microestructura de las muestras, alrededor de los poros y de la matriz de Si_3Ni_4 .

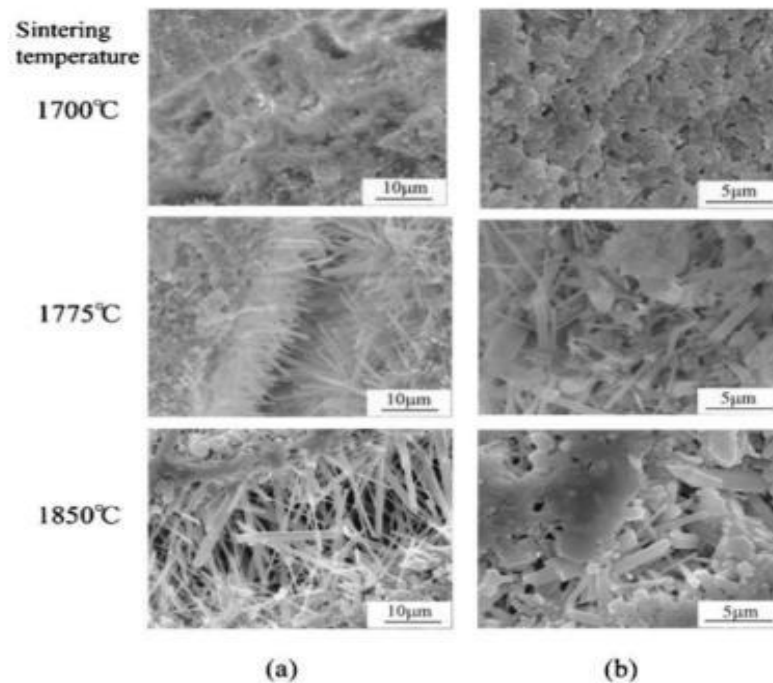


Figura 2.5 - Microestructura (a) alrededor de los poros macroscópicos alineados y (b) la matriz de Si_3Ni_4 (25 vol%, -80°C). [15]

Hasta ese momento, el líquido vehicular usado era el agua, sin embargo, en el año 2004, Araki y Halloran utilizan un medio vehicular distinto, una mezcla de naftaleno-alcanfor. Este cambio tiene una importancia sustancial en el estudio del *freeze casting* ya que abría las puertas al uso de diferentes compuestos como líquidos vehiculares, siendo en 2005 cuando Araki et al. [16] usan por primera vez el canfeno en una suspensión de alúmina.

Tras esto, el canfeno se ha convertido en un líquido vehicular muy empleado en la solidificación direccional, debido principalmente a dos características fundamentales, la sublimación ocurre a temperatura ambiente y su solidificación se produce en forma dendrítica, favoreciendo la formación de canales interconectados y totuosos. Esto se puede observar en la *figura 2.6*.

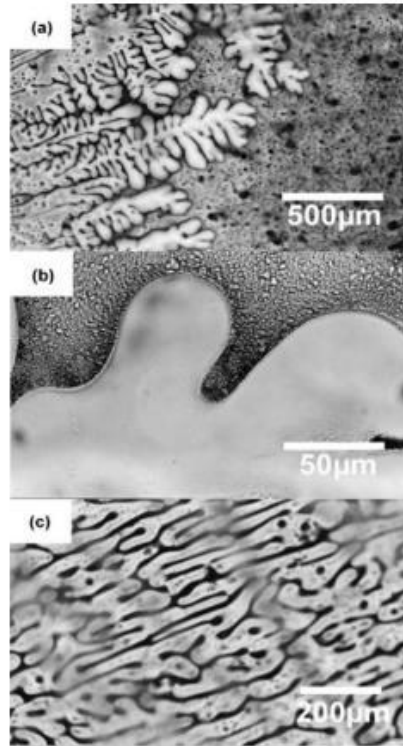


Figura 2.6 - Dendritas del canfeno en mezcla con 3% en volumen de Al_2O_3 . [16]

En 2006, Koh et al. [18], utilizan el poliestireno como aglutinante por primera vez, permitiéndoles obtener piezas con un alto índice de porosidad. Esto se debe a que el uso de aglutinante permite trabajar en *freeze casting* con suspensiones con concentraciones de partículas más bajas ya que, el aglutinante, durante la etapa de liofilización, cuando el material no tiene resistencia mecánica es capaz de dar soporte a las partículas al retenerlas entre sus cadenas poliméricas y sostenerlas cuando se eliminan los cristales de disolvente sobre los que se apoyan. También descubrieron que un aumento en la proporción de poliestireno provoca una disminución del espesor en paredes y de la interconectividad de los poros, así como mejorar la direccionalidad. Esto puede observarse en la *figura 2.7*.

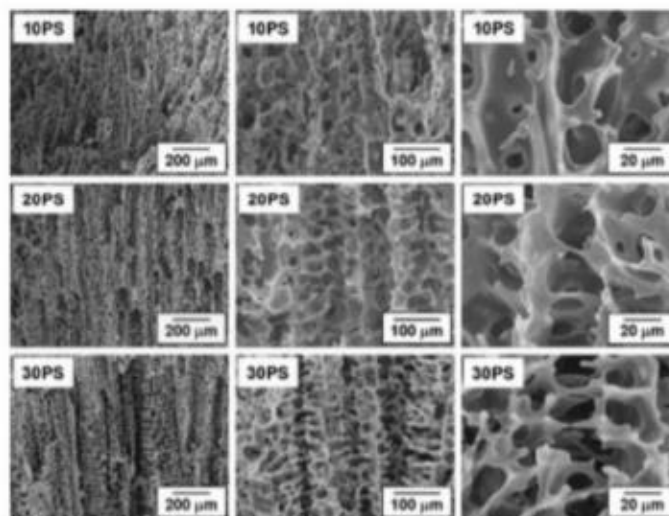


Figura 2.7 - Porosidad en función del porcentaje en volumen de poliestireno en muestras de alúmina. [17]

2.1.2.3 Desarrollo de la solidificación direccional en materiales porosos con base de hierro

Tras un breve repaso histórico sobre la técnica de solidificación direccional y su evolución hasta la aparición del poliestireno como aglutinante, se pretende profundizar un poco en la evolución del *freeze casting* en la hematita, el principal material que atañe a este trabajo.

En 2015, Sepúlveda et al. [18] utilizan esta técnica para fabricar muestras de hematita siendo el canfeno el líquido vehicular. En este estudio las muestras contaban con un 5% en volumen de hematita, 1% en peso de dispersante (respecto a la cantidad inicial de hematita empleada) y 20% en volumen (también respecto a la cantidad inicial de hematita empleada) de poliestireno aglutinante.

La solidificación se llevó a cabo en un molde, el cual estaba fijado sobre poliestireno expandido, que funcionaba como aislante (EPS), y rodeado por un baño de agua que se encontraba a temperatura constante para favorecer la solidificación radial y direccional. Tras verter, la suspensión se cubría con una lamina aislante de PMMA de 4 milímetros de espesor y se dejaba solidificando 24 horas. Este proceso se realizó para cuatro temperaturas de solidificación, 30, 35, 40 y 42,5 °C. En la *figura 2.8* se puede ver la disposición del molde.

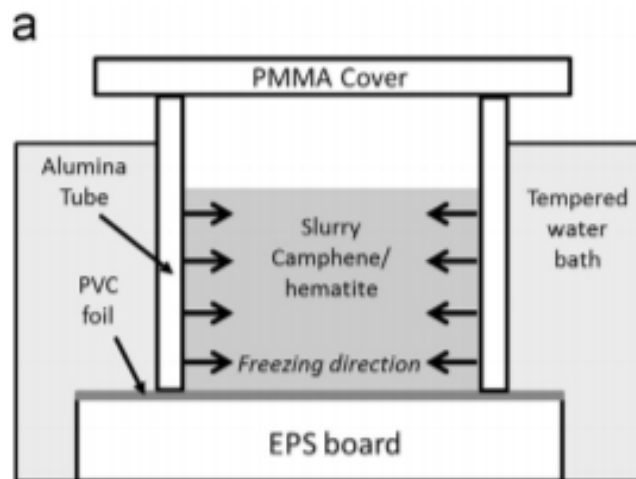


Figura 2.8 – Molde usado para los ensayos en Sepúlveda et al. [18]

En este estudio se llegó a la conclusión de que mediante la solidificación direccional se podía obtener un índice de porosidad de hasta un 83% y, lo que resulta de mucho interés para este trabajo, solo se produce una estructura de poros alargados en la misma dirección que se aplica el gradiente de temperatura durante la solidificación, cuando éste es más pequeño (en el caso de emplear 42,5 °C para enfriar), en el resto de los casos se observa una estructura de poros equiaxiados. En la *figura 2.9* puede observarse este hecho.

También se concluyó con respecto al tamaño de poros y espesor de las paredes que un gradiente pequeño de temperatura favorecía su aumento de tamaño, es decir, al disminuir la velocidad de solidificación cuando se aumenta la temperatura usada para enfriar la suspensión.

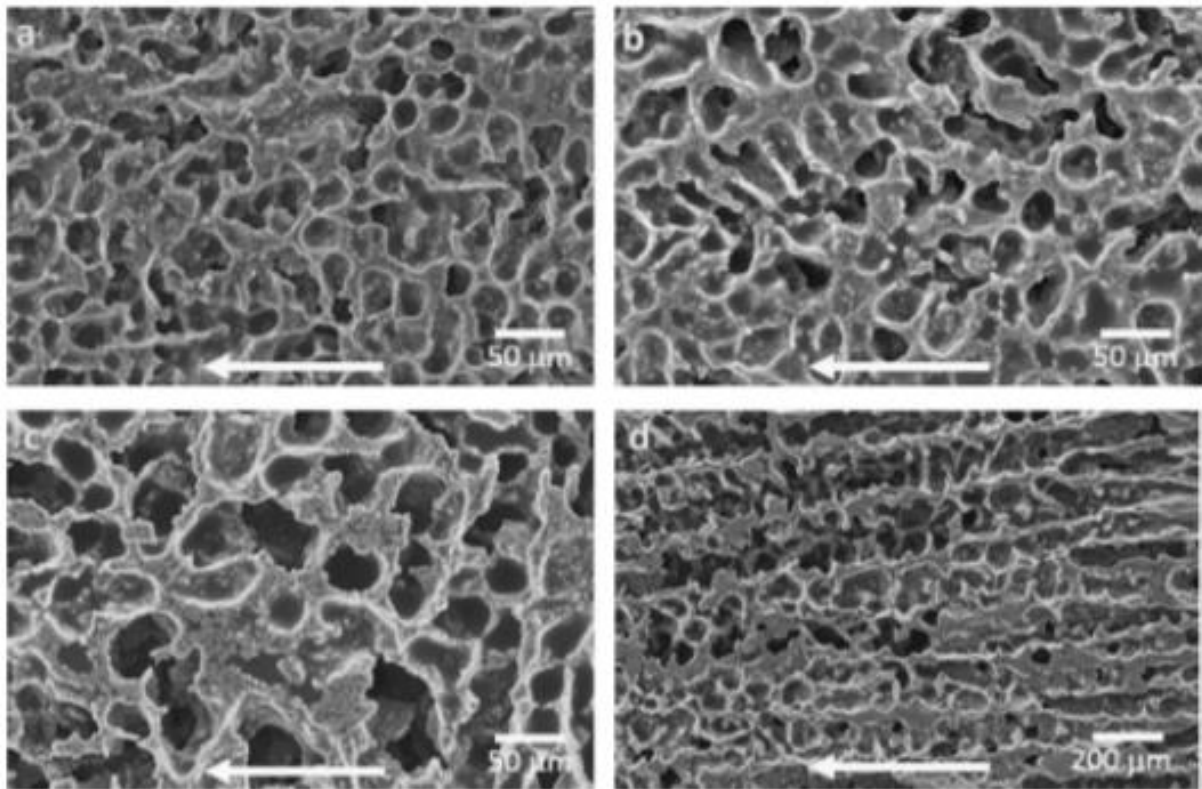


Figura 2.9 - Estructura de poros de muestras del 5% en volumen de hematita a diferentes temperaturas de solidificación: (a) 30, (b) 35, (c) 40 y (d) 42,5 °C. La flecha indica la dirección de solidificación. [18]

Este no ha sido el único estudio realizado sobre partículas de óxido de hierro, en 2017 Dunand et al. [19] estudiaron las espumas de hierro a partir de este material usando como líquido vehicular el agua. En 2020 Lloreda-Jurado et al. [20] también hicieron un estudio, usando Fe_2O_3 dopado con Al_2O_3 y CeO_2 , en el que se presentó una relación entre parámetros de fabricación y espacio interdendrítico medio.

Por último, en 2016 Durán et al. [21] compara el comportamiento purificador de corrientes de hidrógeno que produce la hematita obtenida mediante la solidificación direccional con respecto a la hematita comercial. En el estudio se comparó el rendimiento de polvo de hematita comercial, con muestras porosas realizadas con hematita comercial a través de freeze casting y otras muestras fabricadas igual, pero de hematita dopada.

En las muestras de polvo se vio que había un mayor rendimiento en el primer ciclo por la cantidad de superficie disponible. Sin embargo, después de este primer ciclo, el rendimiento cae mucho debido a que el polvo suelda y pierde superficie efectiva.

En el caso de las muestras realizadas con *freeze casting*, el rendimiento desde el inicio, es más bajo debido a que tiene menos superficie específica que el propio polvo, pero ésta se mantiene más o menos constante a lo largo de los ciclos redox cuando la hematita se encuentra dopada ya que se consigue frenar la densificación del material debido a que los dopantes actúan regulando la cinética de la reacción de reoxidación del hierro.

Se muestra como se obtiene un mejor comportamiento a lo largo de los sucesivos ciclos redox aplicados con la obtenida mediante *freeze casting* frente a la otra alternativa evaluada. Este artículo es de interés ya que muestra el potencial que tiene este tipo de materiales para purificar hidrógeno mediante el proceso *steam iron process (SIP)*.

2.2 Steam Iron Process

El *steam iron process* es un método para la producción de hidrógeno limpio. Los inicios de este proceso datan de finales del siglo XIX y principios del XX, cuando se pretendía producir hidrógeno a partir de carbono gasificado con fines aeronáuticos [22].

En 1998, Hacker et al. [23] ya investigaron sobre la posible extracción de hidrógeno a partir de biomasa. Fruto de esta investigación, dedujeron que, el método *SIP* era adecuado para usarse como base para la producción de hidrógeno, que es adecuado para su uso en todo tipo de pilas de combustible.

El *steam iron process* es un proceso cíclico en el cual se disocia el agua consumiendo carbono. Este carbono genera un gas reductor que contiene monóxido de carbono y hidrógeno, el cual reacciona con los óxidos de hierro, como podría ser la hematita, produciendo la reducción del óxido de hierro. Esta fase metálica se vuelve a oxidar con vapor para formar hidrógeno y magnetita. Debido a limitaciones teóricas, en Hacker et al. [24] se intenta proceder con este método, de manera experimental, creando un prototipo de reactor a escala de laboratorio.

El proceso que se sigue en el artículo citado [24] consta de dos etapas, la primera en la que los óxidos de hierro se reducen mediante gas de síntesis o el gas de la biomasa, y la segunda en la que mediante vapor de agua se vuelve a oxidar y libera hidrógeno de alta pureza, el cual puede ser empleado como combustible. Se concluye que la pureza del hidrógeno extraído de este proceso es suficiente para la aplicación en cualquier celda de combustible.

Estudios más recientes, se centran en la mejora del proceso de oxidación-reducción en el cual se basa *SIP*. En 2020, Lánchen et al. [25], analizan la influencia de intercalar etapas de combustión con oxígeno diluido entre cada cuatro ciclos *redox* del *SIP*, intentando eliminar los depósitos carbonosos que se generan en las etapas de reducción, lo que mejoraría el rendimiento ya que evitaría la obstrucción del reactor y aumentaría la cantidad de óxido accesible y por tanto la masa de hidrógeno que puede liberarse. En la *figura 2.10* se puede ver un diagrama conceptual del ciclo.

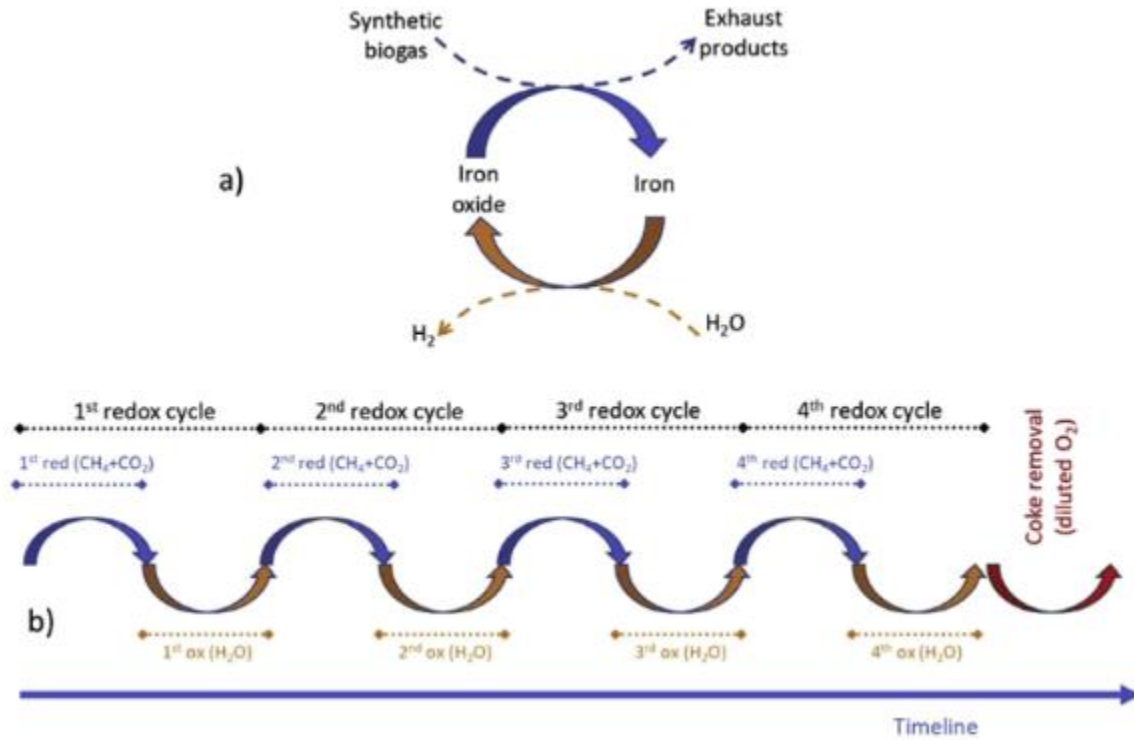


Figura 2.10 - Diagrama conceptual de (a) ciclo *redox* SIP y (b) cronograma alternando ciclos *redox* y combustiones intercaladas con oxígeno diluido. [25]

Este estudio realizó con tres fuentes de oxígeno diferentes: dos óxidos sintéticos (óxido triple y ferrita de cobalto) y un óxido natural (mineral de hierro). Se concluyó que, para los dos primeros, la introducción de las etapas de combustión rompía la tendencia a sinterización, por tanto, alargaba la vida útil del sólido. En el caso del mineral de hierro, se obtuvieron rendimientos similares a los del óxido triple, siendo por tanto una alternativa interesante y económica frente a este último.

2.3 Métodos de síntesis de hematita

Recientemente ha aumentado el interés por la síntesis de nanopartículas de hematita debido a su propiedades y aplicación en varios campos de la tecnología actual. Existen varios métodos para producir nanopartículas de hematita controlando el tamaño y la microporosidad, descubriéndose que la vía acuosa es más sencilla y versátil que las rutas no acuosas [26]. En este capítulo se detallarán diferentes métodos de síntesis de hematita.

En 1967, Atkinson et al. [27] describieron la coprecipitación como un método de síntesis de hematita. Este método consiste en la adición de una base alcalina a una solución de sales metálicas para formar precipitados que se someten a altas temperaturas. La formación de hematita por este método parte de goetita o ferrihidrita. La principal ventaja de este método es su simplicidad, sin embargo, el control del tamaño y morfología de las nanopartículas obtenidas es difícil.

Otra técnica muy usada es la vía hidrotermal, la cual se caracteriza porque sus reacciones químicas tienen lugar en un ambiente a alta temperatura y presión, habitualmente se usa un autoclave, y con agua como disolvente. Este método se basa en que las propiedades, tanto físicas como químicas,

cambian a altas temperaturas y presiones, disolviéndose los reactivos. Tras mucha experimentación con esta técnica se han conseguido infinidad de formas para las nanopartículas, como pueden ser nanoelipsoides, nanoesferas o nanopoliedros, y un rango de tamaños que va desde los 50 hasta los 900 nanómetros [26].

La técnica que tiene más interés desde el punto de vista de este trabajo es el método sol-gel. Una cualidad determinante es su buen control sobre el tamaño y la forma de los nanomateriales que se fabrican.

El desarrollo de este método consiste en la adición de moléculas orgánicas (de sus siglas en inglés *OMs*), como podría ser el ácido cítrico, a dispersiones de iones metálicos para formar la solución, la cual contará con un disolvente, habitualmente el agua, que será eliminado para la formación del gel. Tras esto, se produce un tratamiento térmico para la formación del producto. En la *figura 2.11* se puede observar el diagrama del proceso sol-gel para la hematita.

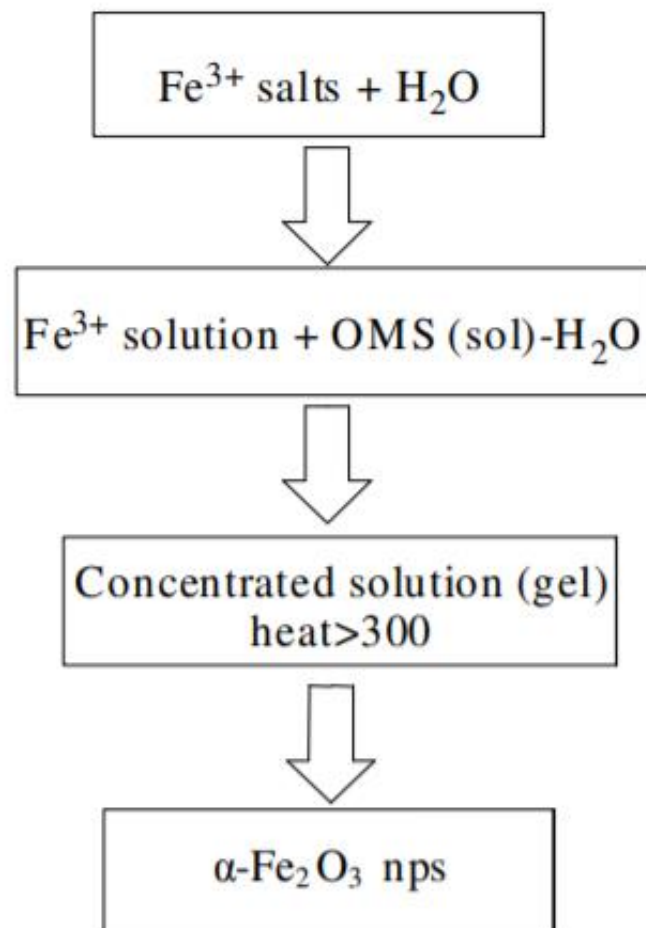


Figura 2.11 - Diagrama del proceso sol-gel. [26]

En principio se prepara la solución de las sales de hierro con agua. En segunda instancia, se mezcla esta solución con la solución de moléculas orgánicas y agua, pasando por una agitación con temperaturas para formar el gel. Por último, se pasa por un tratamiento térmico a alta temperatura, calcinado del gel, para la formación de la hematita.

En 2003, Zhang et al. [28] usaron este método de síntesis de hematita partiendo de una relación molar 1:1 de ácido cítrico y $Fe(NO_3)_3$. La mezcla se calentó a 70 °C con agitación y se obtuvo el gel por evaporación rotatoria y después se calcinó a diferentes temperaturas (150, 250, 350 y 527 °C) para comparar que ocurría con la conversión a hematita a diferentes temperaturas y el cambio de tamaño de las nanopartículas. Se observó que, con un aumento de la temperatura de calcinación, la maghemita cambia a hematita y el tamaño de las nanopartículas también aumentaba.

Por último, se muestra una comparación de diferentes parámetros entre los métodos comentados en la *figura 2.12*

Method	Synthesis	Reaction temperature/time	Solvents	Size distribution /Shape control
Sol gel	Simple	70-100 °C	Water/organic solvents	Relatively narrow/Good
Hydrothermal	Simple	160-250 °C	Water/organic solvents	Narrow/Good
Precipitation	Simple	50-80 °C	Water	Wide/Poor

Figura 2.12 - Comparación de los métodos más usados para la síntesis de hematita. [26]

2.4 Uso de alúmina como dopante

El uso de materiales secundarios como dopantes para provocar una reacción o estructura distinta en las muestras objeto de estudio es una técnica que se usa habitualmente en las investigaciones. En el caso del óxido de hierro, la alúmina se presenta como una sustancia capaz de dopar al mismo, presentando buenos resultados, siendo varios autores los que han hecho estudios referentes al dopaje de óxido de hierro con Al_2O_3 , como por ejemplo Ksepko et al. [29], que estudiaron la cinética de las reacciones *redox* para óxidos bimetálicos (Fe_2O_3/CuO) dopados con alúmina (Al_2O_3) y para óxidos monometálicos dopados con TiO_2 .

Fue en el año 2015 cuando el uso de alúmina como dopante despertó gran interés. Kapelyushin et al. [30] estudiaron el efecto de la alúmina en la reducción de la magnetita, descubriendo que la reducción de la misma estaba muy afectada tanto por el porcentaje en peso de alúmina como por la temperatura.

En la *figura 2.13* Kapelyushin muestra cómo la temperatura de reducción aumenta la cinética de la reacción de reducción (las pendientes de todas las curvas aumentan independientemente de la cantidad de dopaje empleado). Además, para una misma temperatura de reducción, un aumento en el porcentaje de alúmina empleado para dopar la hematita produce un aumento del grado de reducción del material, así como la cinética de la reacción. Sin embargo, existe una concentración límite de dopante, a partir de la cual, el efecto sobre la reacción se vuelve contraproducente. En el caso de la temperatura de 750 °C, una concentración de alúmina superior al 3% produce una disminución progresiva del grado de reducción y de la velocidad a la que tiene lugar.

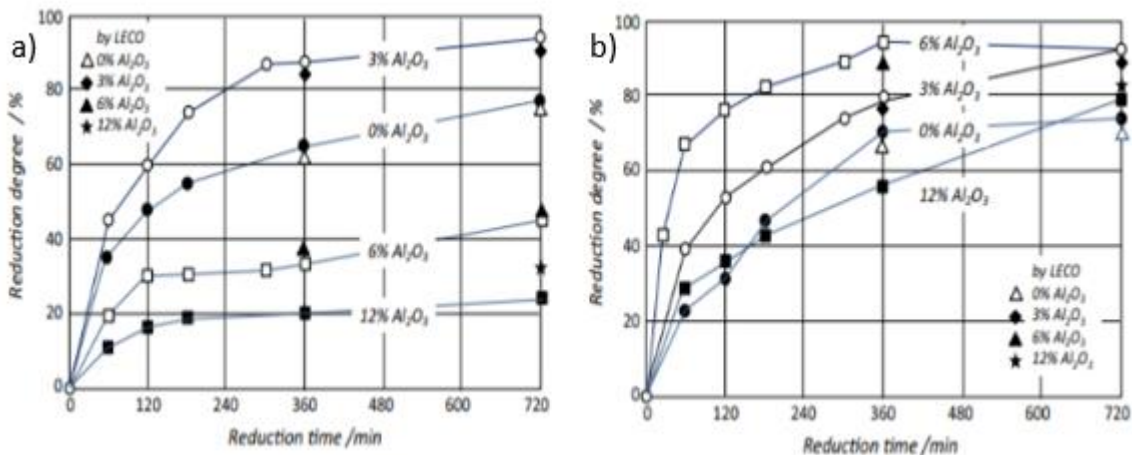


Figura 2.13 - Porcentaje de reducción de magnetita dopada con 0, 3, 6, 12 % de alúmina a (a) 750 °C y (b) 850 °C.[31]

Esta investigación concluyó con el hallazgo de que el uso de alúmina favorecía no solo a la reducción de la magnetita, sino que también tenía un fuerte efecto sobre la morfología de la muestra, pudiendo llegar a crear estructura de red.

En 2017, Kapelyushin et al. [31] siguieron la experimentación anterior con alúmina, dopando magnetita. Su artículo se basó en la observación de la estructura de redes que quedaba al reducir la magnetita, comprobando que las muestras que no estaban dopadas con alúmina no formaban ninguna estructura de red. Independientemente del estado de oxidación que presente el hierro (hematita o magnetita), la alúmina forma una estructura de red en el material.

Este hallazgo hace indicar que para aplicaciones cuya intención sea la creación de canales para la posterior extracción de hidrógeno mediante reacciones *redox*, el uso de alúmina como dopante puede resultar de gran ayuda.

En la *figura 2.14* puede observarse, para muestras reducidas parcialmente, que las muestras que están dopadas con alúmina forman una estructura de red y la que no tiene dopaje muestra los granos sin ningún canal que los interconecte. Las tres primeras imágenes corresponden a la evolución a los 5, 30 y 60 minutos de reducción respectivamente, observándose como esta red aumenta con la reducción y que la fase de wüstita va desapareciendo.

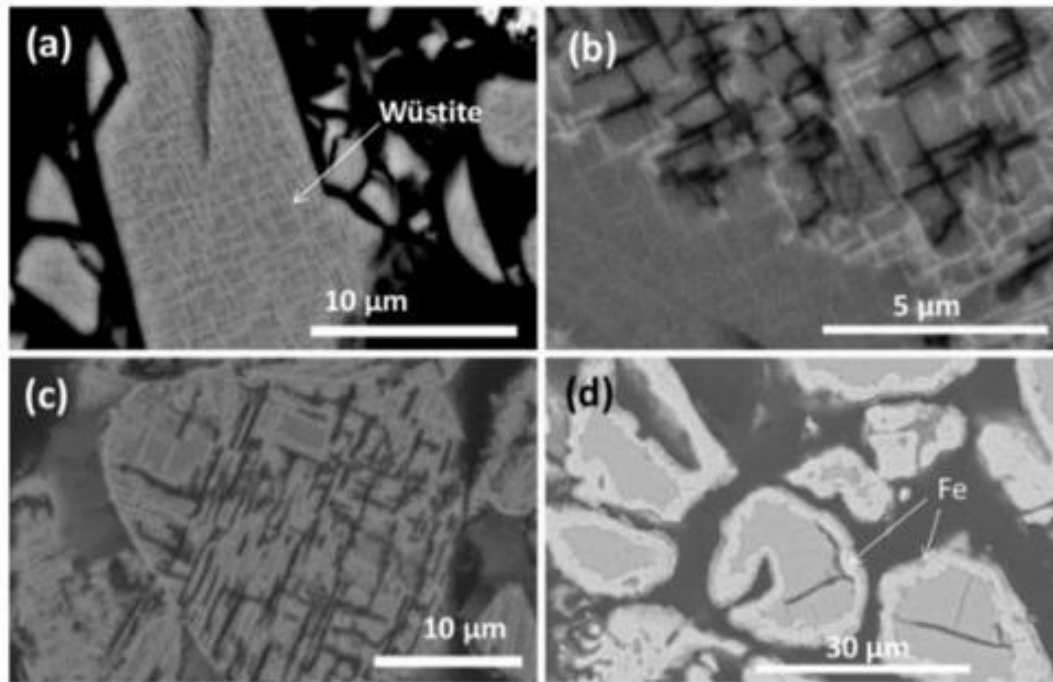


Figura 2. 14 - (a) Magnetita dopada con 3% en peso de alúmina y reducida por una mezcla gaseosa de $CO - CO_2$ a $850^{\circ}C$ durante 5 minutos. (b) Magnetita dopada con 6% alúmina y reducida a $750^{\circ}C$ durante 30 minutos. (c) Magnetita dopada con 6% alúmina y reducida a $850^{\circ}C$ durante 60 minutos. (d) Magnetita sin dopar y reducida a $850^{\circ}C$ durante 750 min. [31]

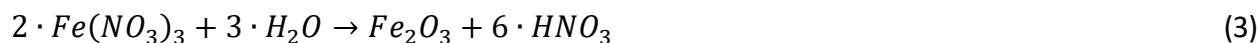
En este estudio se concluye que la reducción magnetita dopada con alúmina ocasionaba una estructura de red como se mostró anteriormente y unos planos más delgados que la magnetita no dopada. La delgadez de los planos provocaba que no se originaran placas gruesas de wüstite fusionada.

Estas investigaciones que se han presentado en este apartado hacen pensar que, al tratar el trabajo sobre hematita, cuyas características se asemejan a las de la magnetita, que el uso de alúmina como dopante puede resultar de ayuda para la creación de los canales y para mejorar del grado de la posterior reducción, beneficiándose así la obtención de hidrógeno.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de polvos nanométricos

Para la realización de los polvos nanométricos se sigue el método gel-citrato. Para ello se realizará dos soluciones acuosas, una de nitratos metálicos y otra de ácido cítrico. Para la primera de ellas se parte de los reactivos $Fe(NO_3)_3$ y $Al(NO_3)_3$ y atendiendo a su ecuación de descomposición con agua:



Tras ajustar las dos reacciones, se puede obtener rápidamente la cantidad de reactivos que sería necesario para la fabricación de 25 gramos de polvo. En el caso de este trabajo nos centramos en polvos con una composición final de 0%, 2% y 3% en peso de alúmina, para establecer una comparación entre hematita dopada con alúmina y hematita sin dopar. Se pretende que sean soluciones acuosas concentradas, por tanto, se harán con una solución acuosa con concentración de reactivo 2 M. La fórmula de la molaridad es:

$$Molaridad = \frac{moles\ soluto}{volumen\ solución} \quad (5)$$

Para la solución acuosa de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) se buscó que sea una relación equimolar con los cationes metálicos, por tanto, se calcularía los moles de Fe y Al y esos serían los moles de ácido cítrico a introducir. También sería una solución 2 molar, de manera que el volumen de agua en mililitros vuelve a ser la mitad que los moles de cítrico introducidos. En la ecuación 6 y 7 se pueden ver los factores de conversión usados para determinar la cantidad en gramos de reactivo de nitratos metálicos y en la ecuación 8 el volumen de agua a introducir con los nitratos metálicos.

$$x \text{ g deseados de } Fe_2O_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{159,69 \text{ g } Fe_2O_3} \cdot \frac{2 \text{ mol } Fe(NO_3)_3}{1 \text{ mol } Fe_2O_3} \cdot \frac{403,99 \text{ g } Fe(NO_3)_3}{1 \text{ mol } Fe(NO_3)_3} = g \text{ de } Fe(NO_3)_3 \quad (6)$$

$$x \text{ g deseados de } Al_2O_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } Al_2O_3}{101,96 \text{ g } Al_2O_3} \cdot \frac{2 \text{ mol } Al(NO_3)_3}{1 \text{ mol } Al_2O_3} \cdot \frac{375,13 \text{ g } Al(NO_3)_3}{1 \text{ mol } Al(NO_3)_3} = g \text{ de } Al(NO_3)_3 \quad (7)$$

$$Vol H_2O = \frac{x \text{ moles } Fe(NO_3)_3 + z \text{ moles } Al(NO_3)_3}{2 M} \quad (8)$$

Con respecto a la solución de ácido cítrico, en las ecuaciones 9, 10 y 11 se pueden ver los factores de conversión para calcular los gramos a introducir y el agua destinada a la solución.

$$x \text{ moles } Fe_2O_3 \cdot \frac{2 \text{ cationes } Fe}{1 \text{ mol } Fe_2O_3} + z \text{ moles } Al_2O_3 \cdot \frac{2 \text{ cationes } Al}{1 \text{ mol } Al_2O_3} = w \text{ cationes metálicos} \quad (9)$$

$$w \text{ cationes metálicos} \cdot \frac{1 \text{ mol } C_6H_8O_7}{1 \text{ catión metálico}} \cdot \frac{192,12 \text{ g } C_6H_8O_7}{1 \text{ mol } C_6H_8O_7} = g \text{ de } C_6H_8O_7 \quad (10)$$

$$Vol H_2O = \frac{w \text{ moles } C_6H_8O_7}{2 M} \quad (11)$$

En la *tabla 3.1*, *3.2* y *3.3* se observan los datos relativos a las cantidades de reactivos empleadas en cada solución. Cada tabla se corresponde con las cantidades empleadas para cada solución con distinto porcentaje de dopante empleado. En la *tabla 3.4* se muestran los pesos moleculares de los reactivos usados.

Tabla 3.1 - Proporciones de los reactivos empleados en las soluciones para la síntesis de hematita pura

Solución	Reactivo	Masa de reactivo (g)	Cantidad de reactivo (moles)	Volumen de Reactivo (ml)
Nitratos metálicos 2M	$Fe(NO_3)_3$	126,5	0,313	-
	$Al(NO_3)_3$	0	0	-
	H_2O	-	-	156,6
Ácido cítrico 2M	$C_6H_8O_7$	60,1	0,313	-
	H_2O	-	-	156,6

Tabla 3.2 - Proporciones de los reactivos empleados en las soluciones para la síntesis de hematita dopada con 2% en peso de alúmina

Solución	Reactivo	Masa de reactivo (g)	Cantidad de reactivo (moles)	Volumen de Reactivo (ml)
Nitratos metálicos 2M	$Fe(NO_3)_3$	124,0	0,307	-
	$Al(NO_3)_3$	3,7	0,010	-
	H_2O	-	-	158,3
Ácido cítrico 2M	$C_6H_8O_7$	60,8	0,317	-
	H_2O	-	-	158,3

Tabla 3.3 - Proporciones de los reactivos empleados en las soluciones para la síntesis de hematita dopada con 3% en peso de alúmina

Solución	Reactivo	Masa de reactivo (g)	Cantidad de reactivo (moles)	Volumen de Reactivo (ml)
Nitratos metálicos 2M	$Fe(NO_3)_3$	122,7	0,304	-
	$Al(NO_3)_3$	5,5	0,015	-
	H_2O	-	-	159,3
Ácido cítrico 2M	$C_6H_8O_7$	61,2	0,318	-
	H_2O	-	-	159,3

Tabla 3.4 - Pesos moleculares de productos y reactivos involucrados en la síntesis sol-gel de la hematita dopada

Reactivos y productos	$Fe(NO_3)_3$	$Al(NO_3)_3$	$C_6H_8O_7$	Fe_2O_3	Al_2O_3
Pesos moleculares (g/mol)	403,99	375,13	192,12	159,69	101,96

Con las dos soluciones realizadas, se mezclan ambas en un vaso de precipitado y se ponen en el agitador con un *spin* magnético. Es importante que la temperatura a la que esté agitando sea a $80^\circ C$ para la correcta formación del gel. Cabe recordar que la agitación debe producirse en un lugar con campana extractora ya que un subproducto de la síntesis será ácido nítrico en estado gaseoso, el cual emanará constantemente del vaso de precipitado donde tiene lugar la reacción. En la *figura 3.1* se puede observar la solución agitando para la mezcla de 3% alúmina antes de formarse el gel.



Figura 3.1 - Montaje empleado para realizar la síntesis del polvo de hematita (antes de la formación del gel).

Las soluciones realizadas en este trabajo tardaron aproximadamente 6 horas en gelificar con las condiciones antes citadas, tanto la del 0% como las del 2% y 3%. En la *figura 3.2* se muestra el gel resultante para la muestra dopada con un 3% del peso en alúmina.



Figura 3.2 - Montaje empleado para realizar la síntesis del polvo de hematita (una vez formado el gel).

Con el gel de hematita ya formado, se seca a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la estufa, o mufla, durante 24 horas. En la *figura 3.3* se puede observar el aspecto del gel seco. Esto se realiza para eliminar los restos de nítrico y de agua como paso previo al calcinado del gel.



Figura 3.3 - Gel de hematita seco

Una vez se saca de la estufa el vaso precipitado con el gel seco, se vierte el mismo a un crisol de cerámica esmaltada para poder meterlo a calcinar. En la *figura 3.4* se puede observar el ciclo de calcinación, que consta de las siguientes etapas:

- 2 horas de incremento de temperatura a velocidad constante, aproximadamente a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar 350°C .
- 2 horas a temperatura constante, 350°C .
- 1 hora y 30 minutos de incremento de temperatura a velocidad constante, aproximadamente a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar 620°C .
- 8 horas a temperatura constante, 620°C .
- 3 horas de decremento de temperatura a velocidad constante, aproximadamente a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente.

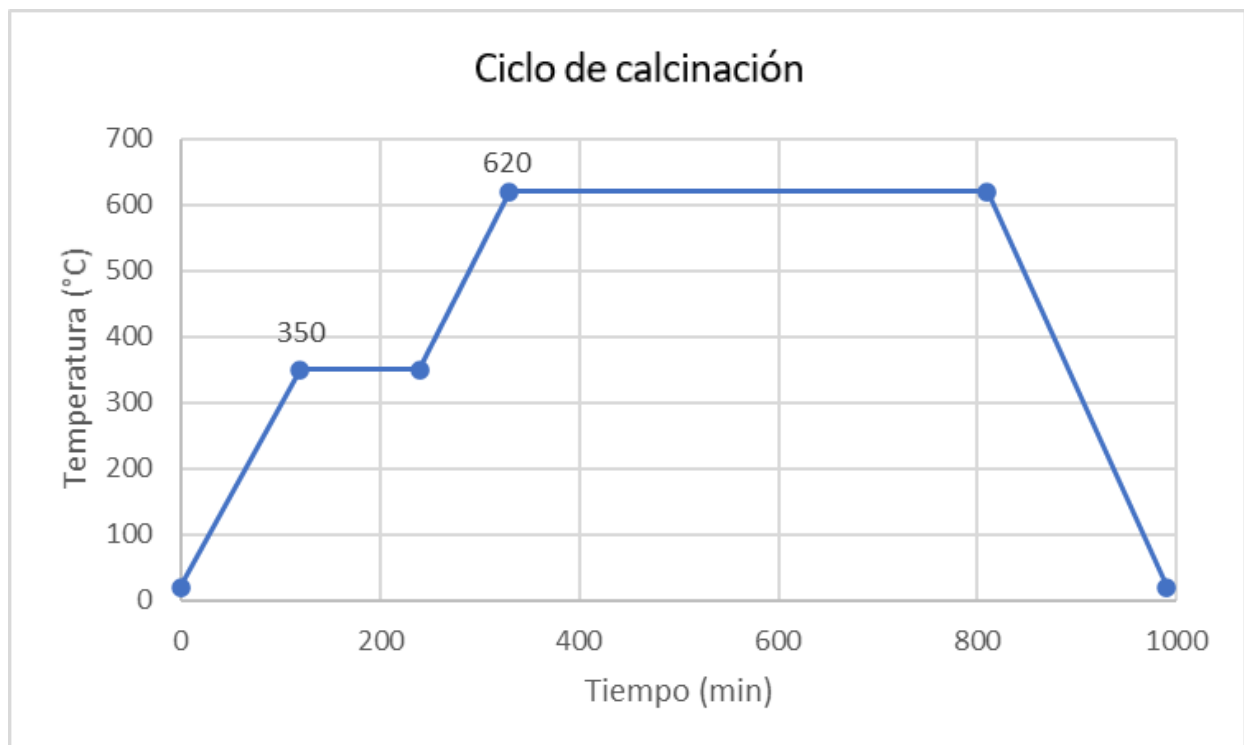


Figura 3.4 – Ciclo de calcinación.

Una vez se tiene el gel calcinado, se homogeniza el tamaño de partícula obtenido en un molino de bolas mediante vía húmeda. Esto se hace con una vasija de 400 ml, llena hasta la mitad de su volumen con pequeñas bolas de acero inoxidable con diámetro de 3 milímetros. Se rellena el interior con agua destilada hasta cubrir las bolas, aproximadamente 100 ml, y se vierte el polvo calcinado, como se puede comprobar en la *figura 3.5*.



Figura 3.5 - Vasija con agua destilada y polvo

Tras tapar adecuadamente la vasija, se deja 24 horas en el molino rotatorio para que de suficiente tiempo al correcto molido. Al pasar el tiempo estipulado, se comprueba como se ha creado un lodo rojo, color típico al tratar con materiales ferrosos, el cual se vierte en un vaso de precipitado. También se lava con agua destilada las pequeñas bolas para aprovechar los restos de lodo que pudieran quedar entre ellas, al igual que la vasija, y se vierte esta agua con el lodo en el vaso de precipitado.

Una vez está el vaso de precipitado lleno de agua y las partículas nanométricas del polvo, se seca el agua en un baño de arena (para que el calor aplicado sea homogéneo), quedando las nanopartículas decantadas en el fondo. Cuando pasa entre 24 y 48 horas, el agua se ha evaporado y queda en el vaso de precipitado las partículas unidas formando una especie de aglomeraciones. En la *figura 3.6* se ve tanto el vaso de precipitado con agua, como el resultado tras el baño de arena.

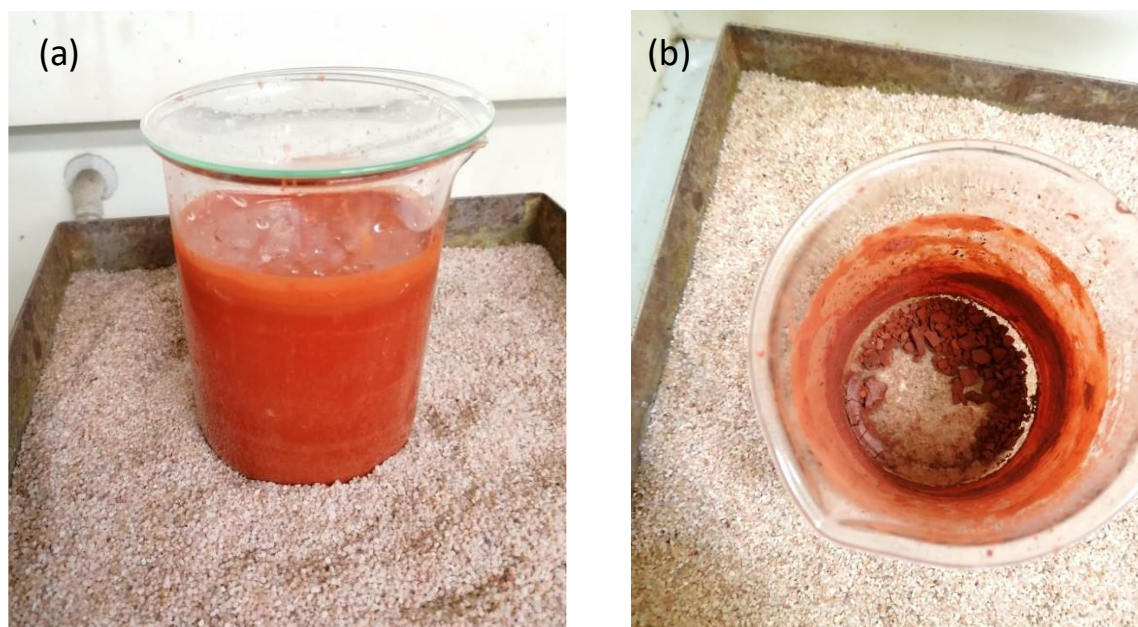


Figura 3.6 - Polvos nanométricos: (a) En el baño de arena, (b) Tras el baño de arena.

Con el baño de arena ya terminado, se utiliza un mortero de ágata para triturar los cristales y dejar el polvo listo para su posterior uso en las soluciones pertinentes, *figura 3.7*.



Figura 3.7 - Triturado de polvo en mortero de ágata.

Con este último paso, los polvos estarían ya preparados, sin embargo, debido a que después se mezclarán con canfeno, el cual resulta insoluble en agua, en este trabajo se ha optado por dejarlo un día en la estufa a 100 °C y garantizar la extracción de toda la humedad.

Se ha llevado un control de los pesos durante el proceso de síntesis de los polvos. El objetivo era fabricar 25 gramos, obteniéndose rendimientos de entre el 95% y el 98% para los diferentes polvos fabricados. Se define como rendimiento:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{gramos de polvo final}}{25 \text{ gramos}} \quad (6)$$

3.2 Obtención de materiales porosos mediante freeze casting

3.2.1 Preparación de la suspensión

Para la preparación de la suspensión, en primer lugar, hay que definir el porcentaje de líquido vehicular, dispersante y cantidad de polvo que se va a añadir. Se van a elaborar 3 polvos distintos en función del peso de alúmina con la que se dope la hematita: 0%, 2% y 3%. Con estos polvos se elaborarán unas suspensiones en base de canfeno para emplear en *freeze casting*, en las que se utilizará distinta concentración de partículas sólidas 10 y 20% en volumen. El tipo de dispersante, así como la cantidad usada del mismo en cada suspensión se ha mantenido constante: 3% en peso (respecto a la cantidad de polvo empleado en la suspensión) de ácido esteárico.

Una vez definidas las suspensiones que se van a llevar a cabo, se mezcla en primera instancia el canfeno con el dispersante en un bote que contiene bolas de acero de 3 milímetros de diámetro, con una proporción 1:2 de volumen de bolas - volumen de mezcla. Se mete en la incubadora, que está a 60 °C, y se agita con ayuda de unos rodillos sobre los que el bote permanecerá girando durante 30 minutos, suficiente para que el canfeno ya haya pasado a fase líquida y mezclado con el dispersante.

Una vez ha transcurrido ese tiempo, se introduce el polvo correspondiente en el bote y se vuelve a colocar sobre los rodillos dentro de la incubadora, a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, y se deja girar durante 24 horas.

3.2.2 Vertido y solidificación

El vertido y solidificación se llevará a cabo en una incubadora que cambiará su temperatura ambiente para favorecer la solidificación. Empezará en $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y cada media hora disminuirá $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, hasta llegar a $45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después de 30 minutos a esa temperatura bajará solo $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, e decir, hasta los $42,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura seleccionada para el enfriamiento.

En esta fase la suspensión se enfría desde los $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se encontraba hasta $42,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un ambiente controlado por una incubadora ya que la solidificación de la mezcla se producirá cuando ésta alcance la temperatura de $43,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, punto en el que se comprobó mediante DSC que tiene lugar dicho cambio. Este proceso se realiza en un molde con base de cobre y con una recirculación de líquido a la temperatura de enfriamiento ($42,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). El molde tiene las paredes de PTFE (teflón) y la base de cobre para que este aislado del ambiente salvo por su base, por donde extraerá el calor de la mezcla para que se produzca la solidificación. En el interior del molde, en el centro de su sección, se introducen los termopares para capturar la curva de enfriamiento del proceso, que están distribuidos en toda la altura de la muestra, equidistando del siguiente 4 mm. La nomenclatura seguida para denotarlos es T1 para el termopar que está directamente en contacto con la base (0 mm), T2 al que se encuentra a una altura de 4 mm sobre la base, T3 para el que se encuentra a 8 mm y T4 para el que está a 12 mm sobre la superficie de la base de cobre. En la *figura 3.8* se muestra la disposición del molde en el que solidifica la pieza.

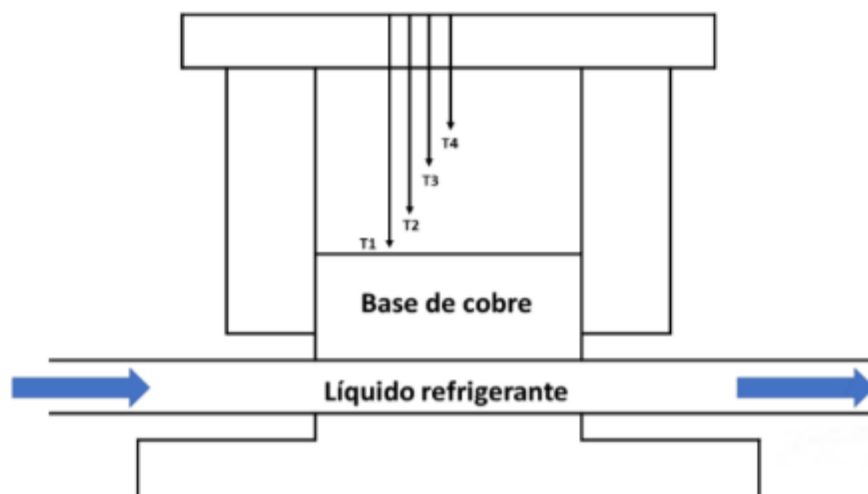


Figura 3.8 - Esquema del molde utilizado para la solidificación. [32]

Antes de verter también hay que preparar el molde, como se indica en la *figura 3.8*. Este molde se prepara con la base de cobre, la cual tiene el hueco donde pasa la recirculación del líquido refrigerante a $42,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, cubriéndola de papel de aluminio, para el posterior retiro de la pieza. El papel de aluminio se rodea con una tira de teflón y se colocan los semicilindros de teflón que conforman el molde en si. Una vez está preparado, se mete en la incubadora previamente calentada a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para que se atempere.

Con todo dispuesto y una vez se haya alcanzado las 24 horas de giro de la mezcla, se saca la misma de la incubadora y se coloca en el baño de ultrasonidos durante 1 minuto para eliminar el gas que haya podido contenerse dentro de la mezcla. Con este desgasificado ya hecho, se vierte sobre el molde atemperado y se tapa con una lamina de teflón, así como con los cuatro termopares que están cada uno a 4 milímetros, es decir a 0, 4, 8 y 12 milímetros de la base de cobre. Se coloca la recirculación y se graban las temperaturas del proceso de solidificación que durará aproximadamente 2 horas.

El proceso de grabación de temperaturas es importante ya que ayudará a tomar los datos para el calculo de velocidades que se comentarán después en los resultados. Estas son:

- Velocidad de enfriamiento: $\frac{\Delta^{\circ}C}{\Delta t} \quad \left[\frac{^{\circ}C}{min} \right]$ (7)

- Velocidad de solidificación: $\frac{4}{t_{i+1}-t_i} \quad \left[\frac{mm}{min} \right]$ (8)

- Gradiente de solidificación: $\frac{^{\circ}C_{i+1}-^{\circ}C_i}{4} \quad \left[\frac{^{\circ}C}{mm} \right]$ (9)

Siendo $\Delta^{\circ}C$ la variación de temperatura desde el inicio del enfriamiento hasta la temperatura de solidificación ($60^{\circ}C - 43,5^{\circ}C$), t_i el tiempo que tarda cada termopar llegar a la temperatura de solidificación, por tanto, $i=1,2,3,4$ y $\Delta^{\circ}C_i$ la temperatura correspondiente al tiempo $\frac{t_{i+1}+t_i}{2}$ y $^{\circ}C_{i+1}$ la temperatura en el termopar inmediatamente superior para ese mismo tiempo.

Una vez todos los termopares marcan temperaturas por debajo de los $43^{\circ}C$ se corta la recirculación y se extrae el molde, dejándolo unos minutos enfriar para favorecer la extracción de la muestra.

3.2.3 Sublimación de la pieza

La sublimación se realiza directamente al aire, a temperatura ambiente debido a lo rápido y económico y sencillo que supone hacerlo al aire y sin necesidad de equipos. Normalmente se dejó cada muestra entre 5 o 6 días, sin embargo, se observó como a partir de las 72 horas el peso de la muestra no se redujo, lo que indicaba que el canfeno se había sublimado por completo.

3.2.4 Ciclo de sinterización

Con la pieza ya liofilizada, se realiza la sinterización en un horno tubular. Este paso va a permitir el aumento de la resistencia mecánica la cohesión de las partículas y la consiguiente densificación de las paredes del material. Además de producir la eliminación del dispersante usado. En este trabajo, se estableció un ciclo de sinterizado como el que se observa en la *figura 3.9*.

En este ciclo convergen dos etapas, la primera en la que se eliminan los residuos orgánicos a 600 °C, y la segunda en la que se produce la sinterización en si misma, que es a 1100 °C.



Figura 3.9 - Ciclo de sinterizado

3.3 Caracterización de las muestras

Con las muestras sinterizadas, se pasa a la caracterización de las mismas. Se determinará el diámetro y altura que tienen tras el ciclo de sinterización y se hará un ensayo Arquímedes. Por último, se preparará metalográficamente para ver al microscopio su microestructura.

3.3.1 Ensayo Arquímedes

Para poder determinar la densidad de la pieza, así como la porosidad abierta y cerrada, es necesario realizar el ensayo Arquímedes.

En primer lugar se pesa su masa en seco, y tras esto se introducen las piezas en agua hirviendo durante 5 horas, dejándolas reposar 24 horas en agua sin hervir. Con este procedimiento se garantiza que la totalidad de poros abiertos o interconectados están llenos de agua.

Con la pieza entera mojada y los poros llenos de agua, se sumerge y se mide su peso sumergida, sacándola después de esto y midiendo su peso mojado. Para esta última medición se retira la capa de agua superficial que pueda retener la muestra.

En la *figura 3.10* se muestra la disposición del ensayo, utilizando la balanza de precisión y el vaso con agua destilada en el que se sumerge la pieza.

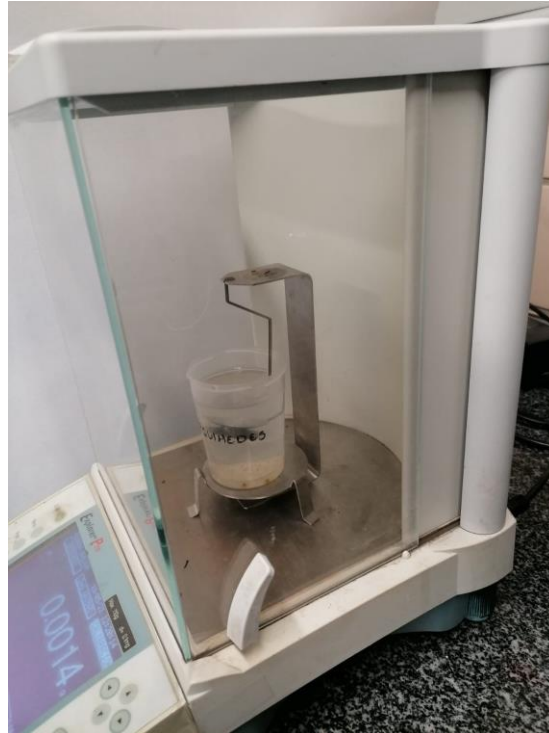


Figura 3.10 – Disposición del ensayo Arquímedes

Con todas las medidas realizadas, se puede obtener la densidad aparente y porosidad abierta a partir de las expresiones:

$$\rho = \frac{D}{M - S}$$

$$\% \text{porosidad abierta} = \frac{M - D}{M - S} \cdot 100$$

$$D = \text{peso en seco}, \quad M = \text{peso mojado}, \quad S = \text{peso sumergido}$$

Además, se puede calcular la porosidad total de la pieza conociendo la densidad de la hematita de la siguiente forma:

$$\% \text{porosidad total} = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{hematita}}} \right) \cdot 100$$

$$\rho_{\text{hematita}} = 5.24 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Con la porosidad total y abierta de la pieza, la porosidad cerrada sería solo la diferencia entre ambas:

$$\% \text{porosidad cerrada} = \% \text{porosidad total} - \% \text{porosidad abierta}$$

3.3.2 Preparación metalográfica

Para poder mirar al microscopio la microestructura de las muestras es necesario cortarlas y prepararlas metalográficamente.

En primer lugar, se cubre la pieza con cera, evitando las burbujas de aire y llenando todos los poros de la muestra. Esto dota a la pieza de una mayor rigidez. Para el proceso de cubrimiento se realiza un molde de papel de aluminio, se coloca en una placa calefactora con cera dentro y se calienta a unos 200 °C. Se espera que expulse todo el aire la cera y se introduce la pieza esperando de nuevo que se rellenen todos los poros y se expulse el aire interior de la muestra. Cuando se enfría, se extrae el papel de aluminio.

Tras esta primera preparación de la pieza, se procede al empastillado de la misma. Se coloca la pieza dentro de un molde cilíndrico polimérico y se vierte una mezcla de proporción 2:1 de resina y endurecedor hasta que cubre la pieza. Una vez que se deja solidificar y endurece la mezcla, se desmoldea y está la muestra preparada para su posterior corte.

El último paso que se realiza con la pieza es cortarla por la mitad, debastar y pulir una parte para poder mirar al microscopio óptico y observar con total claridad su microestructura. En esta observación, se tomarán imágenes que se analizan con el software *ImageJ* usando el plugin *BoneJ*.

Con la imagen grabada del microscopio óptico, se edita en *ImageJ* poniendola en binario (8-byts), erodando y eliminando el ruido que pueda tener (entre 2 y 4 pixels) para dejarla preparada para la medición del tamaño de poro y de pared con la función *Thickness* del plugin *BoneJ*.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización del polvo

Siguiendo el proceso descrito anteriormente, se realizan una serie de pruebas al polvo resultante para comprobar la correcta síntesis del mismo. En primer lugar, se uso la técnica *DSC-TGA* (calorimetría diferencial de barrido con análisis termogravimétrico) al gel seco, antes de pasar por el ciclo de calcinación. Este análisis se ha realizado para todos los tipos de polvos sintetizados que atañen a este trabajo, sin apreciarse diferencias significativas entre ellos. En la *figura 4.1* se muestra la curva obtenida para la muestra sin dopante, la que se convertirá en hematita pura.

En la *figura 4.1* se ve una pérdida leve de peso (línea verde), aproximadamente un 3% en peso, entre $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, la cual se debe a la poca humedad restante, agua molecular, que podría tener este gel ya que pasó 24 horas secando en la estufa a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esto se corrobora debido a la ligera tendencia endotérmica que se muestra en el flujo de calor (línea azul).

También se observa un pico exotérmico sobre los $340\text{ }^{\circ}\text{C}$, acompañado de una pérdida abrupta de peso, sobre el 4% en peso. El pico exotérmico se podría deber a un cambio de estado de la muestra, lo que no es el caso ya que entró en estado sólido y no cambia su estado, o a una cristalización de las partículas que contiene, lo que podría ser el causante de este pico exotérmico. La pérdida de peso se debe a la deshidroxilación de la goethita, la cual pierde el agua estructural para formar hematita. Se ha comprobado [33] que los hidróxidos ferrosos se convierten íntegramente en hematita a temperaturas entre $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, siendo beneficioso un aumento de temperatura para también aumentar la cristalinidad.

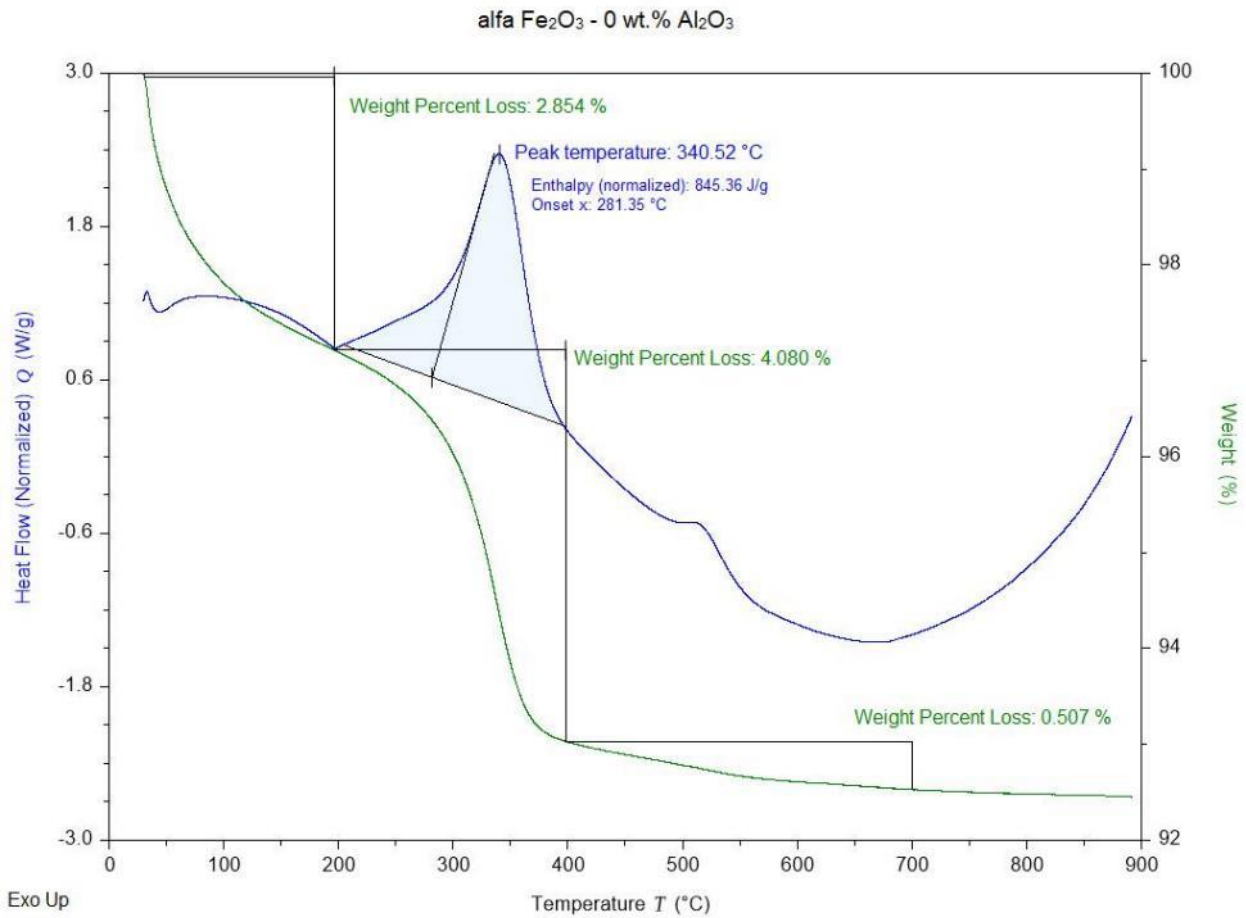


Figura 4.1 – DSC-TGA para muestra de gel seco de polvo con 0% en peso de dopante.

En estudios previos [21] se emplean temperaturas de calcinación de 620 °C ya que, tal y como se observa en la *figura 4.1*, es una temperatura más que suficiente para la cristalización de la hematita. El ciclo empleado en investigaciones anteriores [21] es similar al empleado en este trabajo (*figura 3.4*), comprobándose que se obtienen buenos resultados con el mismo.

En este DSC-TGA se observa que superada la barrera de los 400 °C no se producen cambios significativos ni en el peso ni en el flujo de calor, lo cual hace pensar que se tiene un compuesto estable, esperándose encontrar hematita. Esto se corrobora con el ensayo DRX, el cual muestra los componentes cristalinos que se encuentran en el polvo una vez calcinado. En la *figura 4.2* se muestra el ensayo DRX para la muestra con 3% en peso de dopante.

En la *figura 4.2* se muestra el patrón de difracción para el polvo analizado y sobrescrito en rojo los picos característicos de la hematita y en azul los que coinciden con alúmina. Se observa fácilmente como para el caso de la hematita coinciden perfectamente tanto en intensidad como en posición, obteniendo hematita como se esperaba. No se observa con claridad la presencia de alúmina, lo cual se esperaba debido a la poca cantidad de dopante añadida. Todos los DRX analizados arrojan resultados similares al mostrado en la *figura 4.2*, ya que se ha mostrado el que más alúmina contenía y apenas se apreciaba.

FE2O3-AL2O3 (Coupled TwoTheta/Theta)

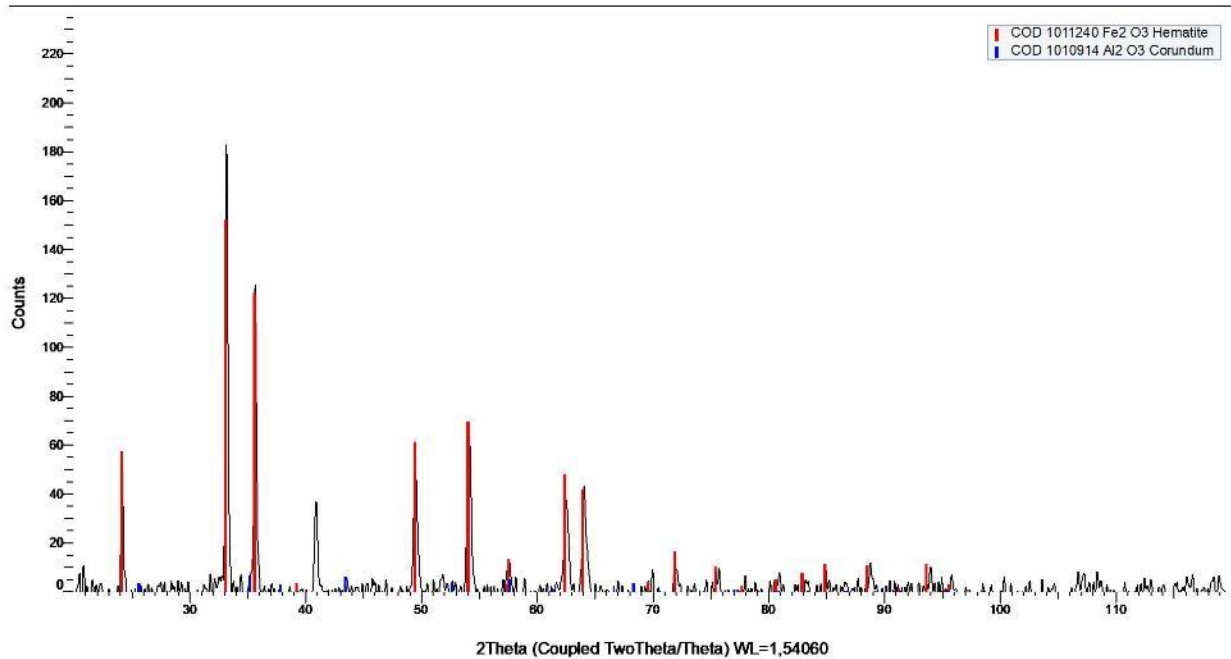


Figura 4.2 – Patrón de difracción de rayos x (*DRX*) para muestra de polvo calcinado con 3% en peso de dopante

Como último paso para la caracterización se han observado los polvos de distinta composición sintetizados en un microscopio electrónico de barrido (*SEM*), mostrándose en la *figura 4.3* las imágenes obtenidas.

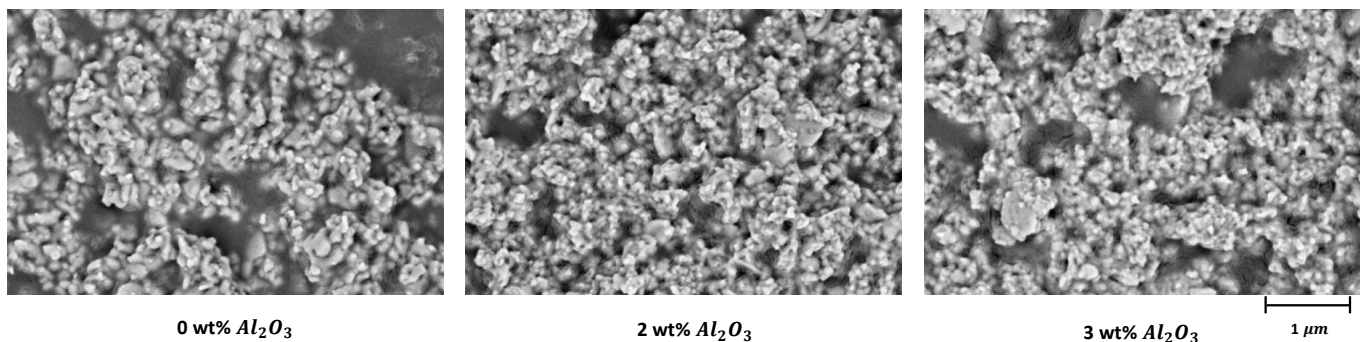


Figura 4.3 – Microestructura de los diferentes polvos sintetizados observados en *SEM*.

En las imágenes del microscopio electrónico se observan pequeñas aglomeraciones de partículas de forma esférica u ovalada, no apreciándose diferencia en el tamaño o morfología de las partículas al variar el contenido en alúmina, lo que se esperaba debido al poco porcentaje en peso de dopante añadido. El tamaño de las partículas que se aprecia es submicrométrico, aproximadamente 100 nanómetros, consiguiéndose por tanto el objetivo que se planteaba en la síntesis del polvo.

4.2 Conformado por freeze casting

El conformado por *freeze casting* se realizó como se comentó anteriormente, arrojándose unas curvas de enfriamiento similares para todos los casos. En la *figura 4.4* se muestra la curva de enfriamiento de la muestra de 10% en volumen de polvo (dopado con 3% en peso de alúmina) en canfeno.

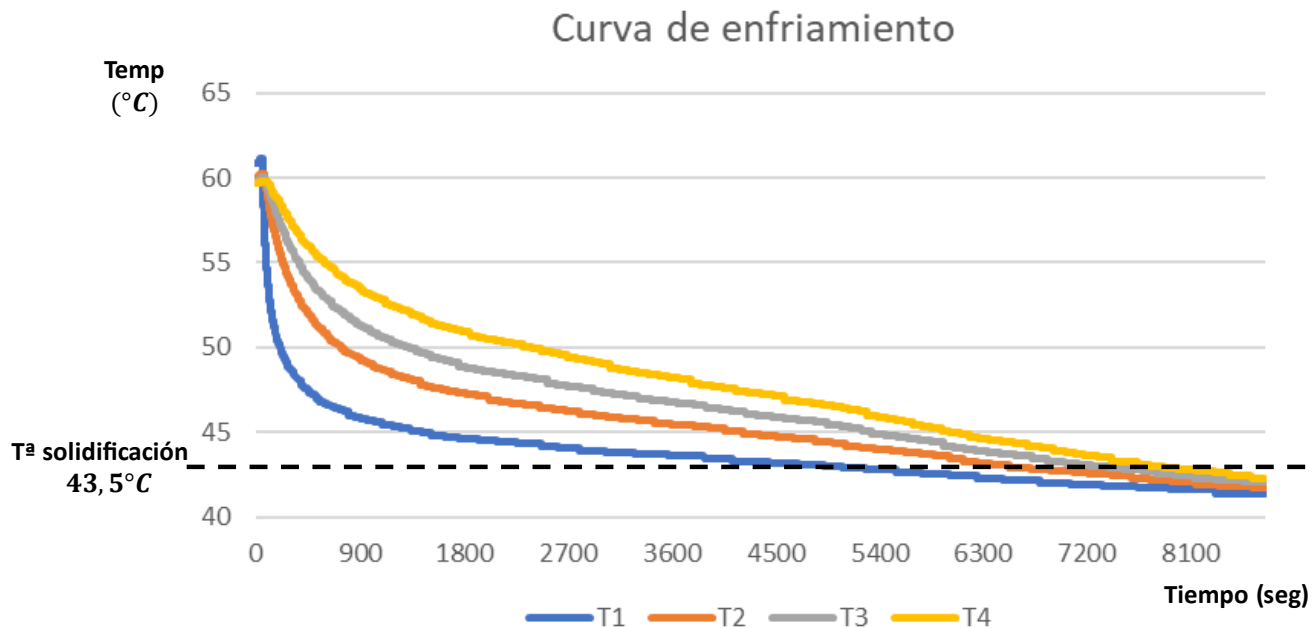


Figura 4.4 – Curva de enfriamiento para los diferentes termopares en una muestra del 10% en volumen de polvo dopado con un 3% en peso de alúmina

De estas curvas de enfriamiento se obtiene una velocidad de enfriamiento (*cooling rate*), velocidad de solidificación y el gradiente térmico en el frente de solidificación para las diferentes alturas marcadas por los termopares en la muestra. Estos se corresponden con arriba, entre las alturas de 8 mm y 12 mm, medio, entre las alturas de 4 mm y 8 mm, y abajo, entre las alturas de 0 mm y 4 mm. En la *tabla 4.1* se muestran los datos obtenidos para las muestras con un 20% en volumen de polvo.

Tabla 4.1 – Parámetros de solidificación de muestras con 20% en volumen de polvo.

Porcentaje en peso de dopante	Lugar en la solidificación	$V_{sol} \left(\frac{mm}{min} \right)$	$G \left(\frac{^{\circ}C}{mm} \right)$	$CR \left(\frac{^{\circ}C}{min} \right)$
0%	Arriba	0,3	0,2	0,1
	Medio	0,4	0,2	0,1
	Abajo	0,3	0,3	0,1
2%	Arriba	1,0	0,1	0,1
	Medio	0,8	0,1	0,1
	Abajo	0,7	0,1	0,1
3%	Arriba	0,1	0,8	0,1
	Medio	0,6	1,1	1,3
	Abajo	1	1,1	2,0

En la *tabla 4.1* se puede comprobar como para todas las muestras, independientemente del porcentaje de dopante, el gradiente es menor para las zonas más altas, aumentando al bajar en la pieza mientras se acerca a la zona de recirculación. Esto se debe a que el comienzo de la solidificación, la cual es unidireccional con enfriamiento solo en un extremo, se produce un choque térmico entre $60^{\circ}C$ (temperatura de la mezcla) y $42,5^{\circ}C$ (temperatura de la refrigeración). Conforme avanza hacia las zonas altas, el salto de temperatura es menor debido al enfriamiento progresivo de la suspensión, lo que provoca que el gradiente disminuya, a medida que solidifica de abajo a arriba. También se observa un rango de velocidades de solidificación entre $0,1 - 1 \frac{mm}{min}$.

Estos parámetros medidos tienen influencia en la microestructura resultante de las muestras, la cual se puede observar en la *figura 4.5* que se corresponde con las microestructuras del 20% en volumen de polvo en las diferentes zonas de solidificación.

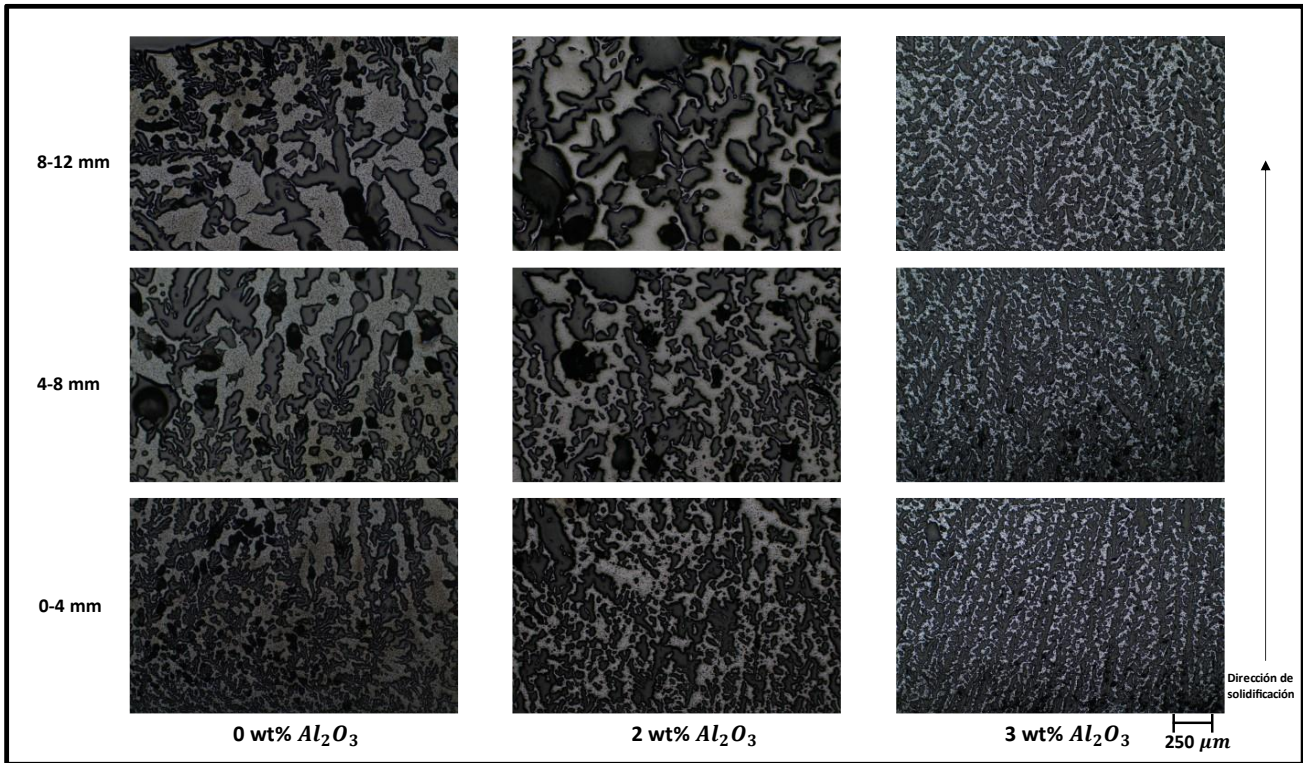


Figura 4.5 – Microestructura observada al microscopio óptico con objetivo x5 (aumento total x50) de muestras del 20% en volumen de polvo, con flecha indicando la dirección de solidificación.

En la *figura 4.5* se observa una morfología dendrítica claramente marcada para las muestras del 3% en peso de Al_2O_3 , independientemente de su altura. No es el caso para las muestras de hematita pura, cuya estructura más dendrítica se da para alturas bajas, entre 0 y 4 mm, siendo para las alturas medias y altas, entre 4 y 12 mm, una morfología intermedia entre dendrítica y equiaxial, con un poco más de tendencia dendrítica. Este mismo fenómeno se da para las muestras con el 2% en peso de dopante, teniendo la parte baja una morfología intermedia más marcada por las dendritas, sin embargo, en la parte alta y media se aprecia un poco más marcada la tendencia equiaxial. Es decir, a medida que el contenido de dopante aumenta, se observa como desaparece el marcado gradiente de porosidad en la estructura interna, así como la transición de morfología dendrítica a equiaxial, a medida que se asciende en altura, llegando a obtener estructuras completamente dendríticas en el caso de las muestras dopadas con el 3% en peso de alúmina.

Estas tendencias morfológicas que se aprecian haciendo un análisis visual a la *figura 4.5* se ven refrendadas cuando se comparan con los parámetros de solidificación presentados en la *tabla 4.1*, gradiente y velocidad de solidificación. En la *figura 4.6* se muestra una gráfica que sitúa a las diferentes partes de las muestras analizadas en función de los parámetros recién comentados.

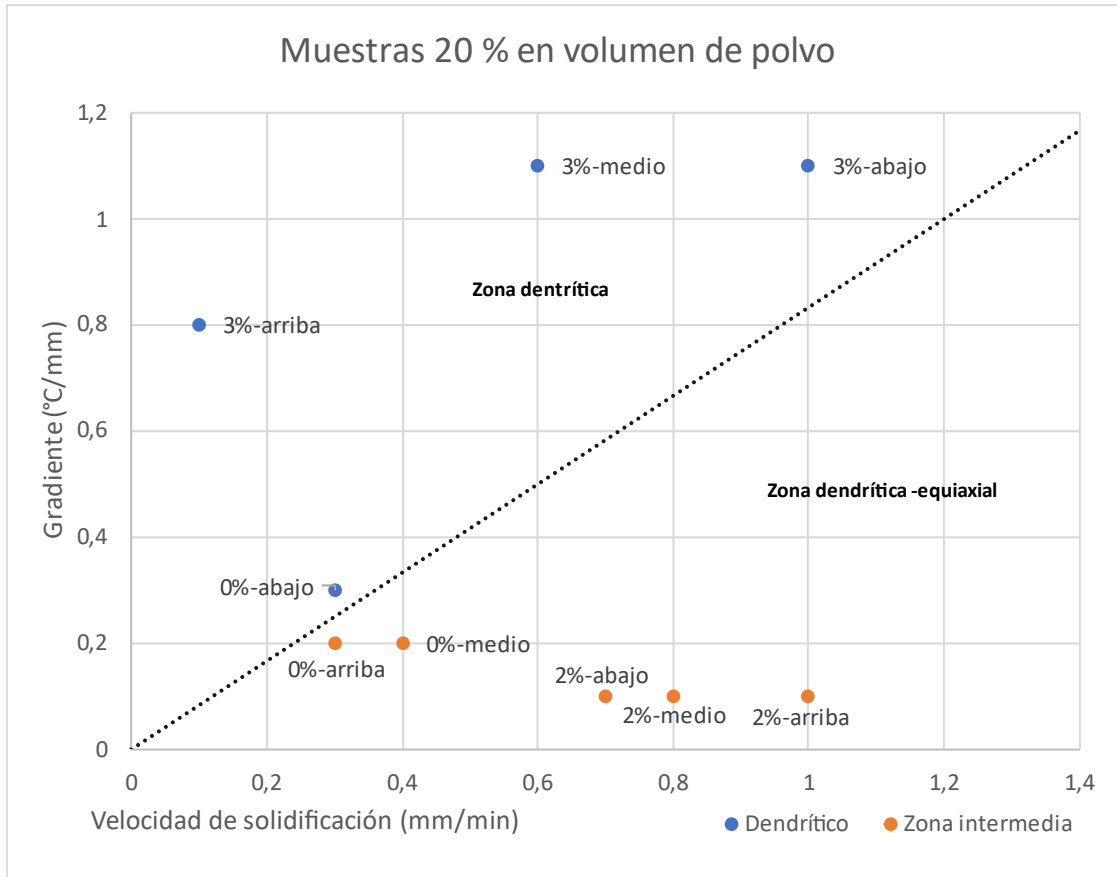


Figura 4.6 – Morfología de las microestructuras de las muestras analizadas dependiendo del gradiente y velocidad de solidificación.

En la *figura 4.6* se puede realizar una división por zonas atendiendo a lo observado en el análisis visual de la morfología. Además, se observa una tendencia a solidificación equiaxial conforme se vaya disminuyendo el gradiente de solidificación. Atendiendo a estudios anteriormente realizados [34], resulta coherente relacionar la estructura dendrítica con la velocidad y el gradiente de solidificación, como se propone en este trabajo. En la *figura 4.7* se muestra cual sería la relación entre estos parámetros y la microestructura de la muestra, comprobándose que sigue la misma tendencia que la observada para las muestras analizadas en este documento.

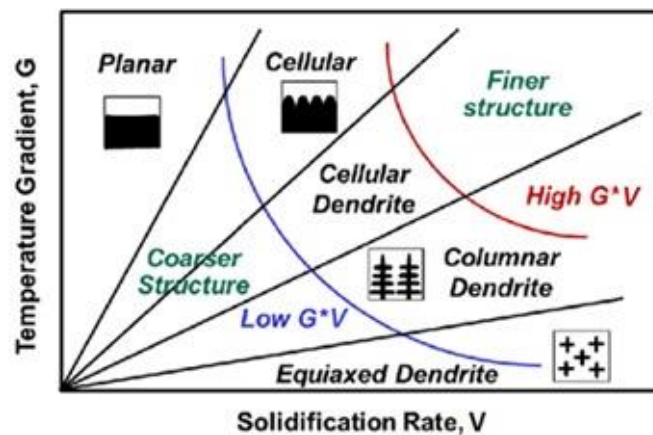


Figura 4.7 – Efecto del gradiente térmico y la velocidad de solidificación sobre la morfología de la muestra. [34]

Siguiendo con el análisis visual a la *figura 4.5*, se ve rápidamente como en todas las muestras observadas al microscopio óptico, independientemente de su porcentaje en peso de alúmina, incrementa el tamaño de la pared y el tamaño del poro a medida que se asciende en altura. Este incremento se ve muy claro en las muestras de hematita pura y con el 2% en peso de alúmina, y más ligeramente en el dopada con el 3% en peso.

Estableciendo una comparación entre los diferentes porcentajes de dopante, se ve como va disminuyendo el el tamaño de pared conforme se va incrementando este porcentaje en peso.

Para refrendar estas observaciones, se realizó el análisis en *ImageJ*, obteniéndose los resultados mostrados en la *tabla 4.2*. Cabe decir que, para cada zona de cada pieza observada al microscopio óptico, se tomaron tres imágenes y se midió su tamaño de poro y pared superficial para las tres, mostrándose el valor medio. Esto se realizó para incurrir en el menor error posible y tener en cuenta una mayor superficie de la sección de la muestra, manera que el resultado sea más representativo.

Tabla 4.2 – Tamaño de pared y poro para las diferentes alturas de las muestras con 20% en volumen de polvo.

Porcentaje en peso de dopante	Altura a la que se hace la medición	Ancho pared (μm)	Ancho poro (μm)
0%	8-12 mm	112 \pm 58	101 \pm 53
	4-8 mm	68 \pm 37	84 \pm 43
	0-4 mm	55 \pm 40	69 \pm 29
2%	8-12 mm	36 \pm 23	72 \pm 36
	4-8 mm	34 \pm 21	46 \pm 23
	0-4 mm	22 \pm 13	33 \pm 14
3%	8-12 mm	22 \pm 11	41 \pm 15
	4-8 mm	15 \pm 7	41 \pm 18
	0-4 mm	15 \pm 6	38 \pm 17

En la *tabla 4.2* se puede observar como se confirma que tanto los poros como las paredes se hacen más grandes conforme se va subiendo en altura en las muestras. Esa diferencia es muy marcada en las piezas de hematita pura y del 2% en peso de alúmina, siendo muy sutil en la muestra con el 3%.

También, se puede ver como la pared se va haciendo más fina en todas las alturas al ir añadiendo dopante. En estudios previos [35] se muestra que el uso de dopantes incrementa la porosidad inicial y la resistencia a la sinterización, además de un comportamiento similar al que se obtiene en las microestructuras con alto contenido en polvo (20% volumen) donde a mayor cantidad de dopante, se observa que las paredes son más finas y el poro más grande.

4.2.1 Influencia de la carga de sólido

Tras el análisis de muestras con un 20% en volumen de polvo, en este trabajo se ha querido estudiar la influencia de la carga de sólido en la microestructura, realizando las muestras con las mismas cantidades en peso de dopante (0%, 2% y 3%) y capturando los parámetros de solidificación. En la *tabla 4.3* se muestran los datos obtenidos para los casos extremos de las muestras estudiadas (sin dopante y con un 3% en peso de dopante).

Tabla 4.3 - Parámetros de solidificación de muestras con 10% en volumen de polvo.

Porcentaje en peso de dopante	Lugar en la solidificación	$V_{sol} \left(\frac{mm}{min} \right)$	$G \left(\frac{^{\circ}C}{mm} \right)$	$CR \left(\frac{^{\circ}C}{min} \right)$
0%	8-12 mm	0,8	0,1	0,1
	4-8 mm	0,8	0,1	0,1
	0-4 mm	0,5	0,1	0,1
3%	8-12 mm	0,5	0,1	0,1
	4-8 mm	0,3	0,2	0,1
	0-4 mm	0,2	0,3	0,1

En la *tabla 4.3* se puede observar como la solidificación da como resultado unos parámetros muy similares para las muestras con 10% en volumen de polvo y las de 20%. La velocidad de solidificación se encuentra en un rango entre 0,2 y 0,8 $\frac{mm}{min}$ y se vuelve a comprobar como el gradiente es superior en la parte baja de la pieza que en la parte alta.

Con respecto a la morfología obtenida en las diferentes muestras, que se representa en la *figura 4.8*, la primera diferencia que se observa con respecto a la morfología de las muestras con el 20% en volumen es que en este caso no cambia tanto con respecto a la altura, se observan prácticamente las mismas tendencias dendríticas en las zonas bajas y altas, siendo las muestras con dopante las que más estructura dendrítica presentan y la de hematita pura la que, aun teniendo estructura dendrítica, la tiene menos marcada.

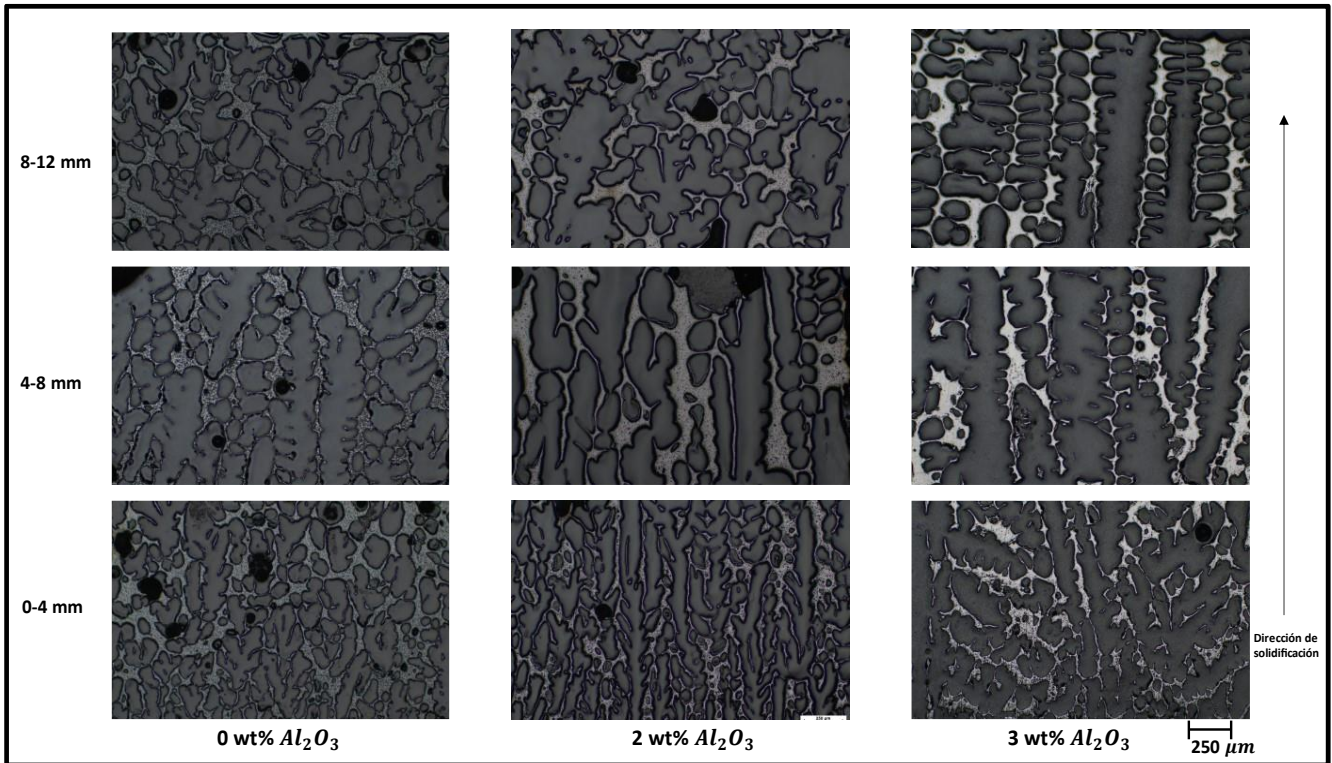


Figura 4.8 – Microestructura observada al microscopio óptico con objetivo x5 (aumento total de x50) de muestras del 10% en volumen de polvo, con flecha indicando la dirección de solidificación.

En la *figura 4.8* se observa también que no hay una influencia a simple vista de disminución de tamaño de pared a medida que se aumenta el porcentaje en peso de dopante, como si ocurría en el caso de muestras del 20% en volumen de polvo. Esto puede ser debido al bajo porcentaje de carga en sólido, provocando porosidades muy grandes y evitando este fenómeno. También se aprecia un aumento en el tamaño de poro con la altura en todas las muestras, independientemente de su porcentaje en peso de alúmina.

Estos datos que se observan en un análisis visual a las imágenes tomadas con el microscopio óptico se corroboran en la *tabla 4.4* donde se muestra el ancho de pared y el de poro en las diferentes alturas. El procedimiento para el cálculo de estos datos es análogo al que se siguió en la *tabla 4.2* para las muestras con 20% en volumen de polvo.

Tabla 4.4 – Tamaño de pared y poro para las diferentes alturas de las muestras con 10% en volumen de polvo.

Porcentaje en peso de dopante	Altura a la que se hace la medición	Ancho pared (μm)	Ancho poro (μm)
0%	8-12 mm	36 \pm 23	128 \pm 53
	4-8 mm	36 \pm 23	121 \pm 43
	0-4 mm	28 \pm 16	94 \pm 29
2%	8-12 mm	38 \pm 24	163 \pm 36
	4-8 mm	41 \pm 22	182 \pm 23
	0-4 mm	31 \pm 21	114 \pm 14
3%	8-12 mm	41 \pm 25	170 \pm 15
	4-8 mm	40 \pm 22	199 \pm 18
	0-4 mm	22 \pm 14	126 \pm 17

En la *tabla 4.4* se observa como el ancho de pared es prácticamente el mismo para todas las muestras, tengan o no Al_2O_3 , estando entre los 30 y 40 μm . Existe una leve subida en el tamaño de pared de las partes bajas hacia las altas.

Con respecto al ancho de poro, si se ve una clara subida en el tamaño comparando el tamaño de las zonas bajas con el de las altas. Cabe decir que, en algunos casos, el tamaño del poro es mayor en la zona intermedia que en la zona alta, lo cual se debe a la gran cantidad de canfeno introducido (90% en volumen) pudiendo haberse producido una evaporación del que estuviera situado en la parte alta durante la solidificación.

En comparación con los datos obtenidos para las muestras con el 20% en volumen de polvo, *tabla 4.2*, se comprueba que el tamaño de poro es muy superior para estas muestras, algo que se esperaba que ocurriera debido al mayor porcentaje en volumen de canfeno introducido. También se observa que no ocurre el fenómeno de disminución de tamaño de paredes con la adición de dopante en las muestras de 10% en volumen de polvo. Esto puede estar debido a que la menor cantidad de polvo permite un mejor crecimiento de los cristales de disolvente, dando lugar a poros más grandes. Este tamaño de poro mayor evitará que las paredes colapsen y se engrosen durante la sinterización, permitiendo tamaños de pared similares, independientemente de la cantidad de dopante empleada.

Se ha realizado una comparación en el porcentaje superficial de poro para todas las muestras, para así clarificar las indagaciones que se han hecho en este capítulo. Esto se muestra en la *tabla 4.5*. Para el cálculo de este porcentaje de porosidad, se ha realizado la media entre los porcentajes de tres

imágenes de la misma zona, para incurrir en el menor error posible. Debe tenerse en cuenta que este valor de porosidad total es una estimación obtenida a través del análisis de imagen sobre una superficie para usarse como comparativa con la porosidad del resto de muestras obtenidas con el mismo procedimiento.

Tabla 4.5 – Porcentaje de porosidad superficial.

Porcentaje en volumen de polvo	Porcentaje en peso de dopante	Altura a la que se hace la medición	Porcentaje porosidad superficial
10%	0%	8-12 mm	83%
		4-8 mm	82%
		0-4 mm	81%
	2%	8-12 mm	85%
		4-8 mm	83%
		0-4 mm	81%
	3%	8-12 mm	86%
		4-8 mm	87%
		0-4 mm	85%
20%	0%	8-12 mm	51%
		4-8 mm	58%
		0-4 mm	62%
	2%	8-12 mm	68%
		4-8 mm	54%
		0-4 mm	55%
	3%	8-12 mm	61%
		4-8 mm	68%
		0-4 mm	70%

En la *tabla 4.5* se ve con suficiente claridad como la porosidad total observada es mucho mayor para los casos con menor porcentaje en volumen de polvo (valores superiores al 80%) que, en los casos con más carga sólida (valores entre el 50 y el 70%). También se puede ver como para los casos con el 20% en volumen de polvo, aumenta el porcentaje de porosidad.

4.3 Densidad y porosidad

Tras la realización de los ensayos de Arquímedes se obtienen los datos de densidad aparente y porosidad interconectada que se muestran en la *tabla 4.6* y *tabla 4.7*.

Tabla 4.6 – Datos arrojados por el ensayo Arquímedes para muestras con el 10% en volumen de polvo

Porcentaje de dopante	Densidad $\left(\frac{g}{cm^2}\right)$	% Porosidad abierta	% Porosidad total	% Porosidad cerrada
0%	1,18	71,45	77,43	5,98
2%	1,03	78,63	80,41	1,77
3%	1,24	74,95	76,27	1,32

Tabla 4.7 - Datos arrojados por el ensayo Arquímedes para muestras con el 20% en volumen de polvo

Porcentaje de dopante	Densidad $\left(\frac{g}{cm^2}\right)$	% Porosidad abierta	% Porosidad total	% Porosidad cerrada
0%	2,60	43,78	50,46	6,68
2%	2,44	48,52	53,41	4,89
3%	2,29	55,05	56,26	1,22

Se puede observar como existe una disminución clara entre las porosidad total y abierta para las muestras de un 20% en volumen de polvo. Esto se debe a que se se usa más proporción de canfeno con respecto al polvo introducido, no apreciándose un cambio significativo dependiendo del porcentaje de dopante añadido.

Lo mismo ocurre con la densidad de las muestras, que es superior para aquellas que cuentan con un 20% en volumen de polvo, algo lógico debido al decremento de su porosidad. Al igual que para la porosidad, no se esperaba influencia del dopante en este parámetro, comprobándose que se obtienen densidades de similar valor para las muestras con mismo porcentaje de volumen de polvo. En el caso de las de mayor carga de sólido, entre $2,3 - 2,6 \frac{g}{cm^2}$ y para las muestras del 10% en volumen de polvo entre $1,05 - 1,25 \frac{g}{cm^2}$.

Por último, el comportamiento de la porosidad cerrada es bastante similar para las muestras del 10% en volumen de polvo y para las del 20%. Cabe decir que esta porosidad es mayor en los casos sin dopar y en el caso de muestras con el 20% en polvo y 2% en peso de dopante, lo que se debe a la mayor velocidad de solidificación mantenida en todas sus fases, entre el rango de $0,4 - 1 \frac{mm}{min}$. Una mayor velocidad de solidificación dificulta la redistribución de las partículas en la suspensión, quedando muchas veces atrapadas dentro del cristal, constituyendo esta porosidad cerrada.

5 CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha desarrollado la síntesis de polvos nanométricos de hematita con diferente porcentaje de dopante, alúmina. Tras la realización del análisis de los resultados, interesantes conclusiones pueden ser extraídas:

- El método de síntesis utilizado en este documento es muy certero debido a su alto rendimiento en términos de cantidad de polvo resultante.
- La hematita cristaliza en torno a los 300 °C, siendo el ciclo de calcinación empleado apropiado para la correcta formación de cristales de hematita.
- La introducción de dopante, aunque no se percibe con claridad en DRX, se espera que tenga influencia en los ensayos *redox* posteriores.

Una vez realizada la síntesis de los polvos de hematita, se uso *freeze casting* para la fabricación de muestras porosas de cada uno de los porcentajes de dopante, cambiando la cantidad de volumen de sólido, además del ensayo Arquímedes para determinar la porosidad de las piezas. Tras analizar los resultados, se concluye:

- La morfología de las muestras esta claramente influenciada por el gradiente térmico y velocidad de solidificación, siendo más probable encontrar estructuras dendríticas con valores altos de gradiente. En todas las muestras estudiadas, se observa como al aumentar la altura aumenta también el tamaño de poro. Como resultado de verse reducido el gradiente térmico a medida que avanza la solidificación.
- Cuando la carga de sólido es elevada, se ha comprobado que un aumento en el porcentaje en peso de alúmina provoca la disminución del tamaño de paredes. El efecto del dopante es evitar la sinterización del material, que unido a la disponibilidad de mayores tamaños de poro (debido a la baja carga de sólidos), evita que las paredes adyacentes se toquen y engrosen durante la sinterización.

- El ensayo Arquímedes muestra que las piezas con 20% en volumen de carga sólida tienen un 20% menos de porosidad abierta, así como el doble de densidad aparente que las del 10%. Como era de esperar, las muestras con más carga en sólido y menos canfeno, tienen menos porosidad total. La porosidad cerrada no depende del porcentaje de dopante añadido y sí de la velocidad de solidificación de la muestra.

Por problemas técnicos, no se pudo desarrollar ensayos *redox* a las muestras fabricadas para comprobar la influencia de la adición de dopante en el rendimiento de las muestras. Se deja propuesto para futuras investigaciones que puedan servirse de este trabajo como base.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Dudley, B. (2018). BP statistical review of world energy. *BP Statistical Review, London, UK, accessed Aug, 6(2018), 00116.*
- [2] Prades, C. A. (2006). Hidrógeno hoy: una alternativa energética y ambiental. *Cathedra Jurídica.*
- [3] Giménez, J. C. (2019). La hora del hidrógeno verde. *Gas actual, (153), 24-30.*
- [4] Pineau, A., Kanari, N., & Gaballah, I. (2006). Kinetics of reduction of iron oxides by H₂: Part I: Low temperature reduction of hematite. *Thermochimica acta, 447(1), 89-100.*
- [5] Dincer, I., & Acar, C. (2015). Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability. *International journal of hydrogen energy, 40(34), 11094-11111.*
- [6] Scotti, K. L., & Dunand, D. C. (2018). Freeze casting—A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting. net. *Progress in Materials Science, 94, 243-305.*
- [7] Miller, S. M., Xiao, X., & Faber, K. T. (2015). Freeze-cast alumina pore networks: Effects of freezing conditions and dispersion medium. *Journal of the European Ceramic Society, 35(13), 3595-3605.*
- [8] Deville, S. (2008). Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. *Advanced Engineering Materials, 10(3), 155-169.*
- [9] Deville, S. (2017). Freezing colloids: observations, principles, control, and use: applications in materials science, life science, earth science, food science, and engineering. *Springer.*
- [10] Lottermoser, A. (1908). Über das Ausfrieren von Hydrosolen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 41(3), 3976-3979.*
- [11] Bobertag, O., Feist, K., & Fischer, H. W. (1908). Über das ausfrieren von hydrosolen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 41(3), 3675-3679.*
- [12] Maxwell, W. A., Gurnick, R. S., & Francisco, A. C. (1953). Preliminary Investigation of the " Freeze-Casting" Method for Forming Refractory Powders (No. NACA-RM-E53L21). *Lewis Flight Propulsion Lab., NACA.*
- [13] Tong, H. M., & Gryte, C. C. (1985). Mechanism of lamellar spacing adjustment in directionally frozen agar gels. *Colloid and Polymer Science, 263(2), 147-155.*

- [14] Sofie, S. W., & Dogan, F. (2001). Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(7), 1459-1464.
- [15] Fukasawa, T., Deng, Z. Y., Ando, M., Ohji, T., & Kanzaki, S. (2002). Synthesis of porous silicon nitride with unidirectionally aligned channels using freeze-drying process. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(9), 2151-2155.
- [16] Araki, K., & Halloran, J. W. (2005). Porous ceramic bodies with interconnected pore channels by a novel freeze casting technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(5), 1108-1114.
- [17] Koh, Y. H., Lee, E. J., Yoon, B. H., Song, J. H., Kim, H. E., & Kim, H. W. (2006). Effect of polystyrene addition on freeze casting of ceramic/camphene slurry for ultra-high porosity ceramics with aligned pore channels. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(12), 3646-3653.
- [18] Sepúlveda, R., Plunk, A. A., & Dunand, D. C. (2015). Microstructure of Fe₂O₃ scaffolds created by freeze-casting and sintering. *Materials Letters*, 142, 56-59.
- [19] Plunk, A. A., & Dunand, D. C. (2017). Iron foams created by directional freeze casting of iron oxide, reduction and sintering. *Materials Letters*, 191, 112-115.
- [20] Lloreda-Jurado, P. J., Pérez-Soriano, E. M., Paúl, A., Herguido, J., Peña, J. A., & Sepúlveda, R. (2020). Doped iron oxide scaffolds with gradient porosity fabricated by freeze casting: pore morphology prediction and processing parameters. *Materials Science and Technology*, 36(11), 1227-1237.
- [21] Durán, P., Lachén, J., Plou, J., Sepúlveda, R., Herguido, J., & Peña, J. A. (2016). Behaviour of freeze-casting iron oxide for purifying hydrogen streams by steam-iron process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(43), 19518-19524.
- [22] Messerschmitt, A. (1911). Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch abwechselnde Oxidation und Reduktion von Eisen in von außen beheizten, in den Heizraeumen angeordneten Zersetzern. *German Patent DE*, 266863.
- [23] Hacker, V., Faleschini, G., Fuchs, H., Fankhauser, R., Simader, G., Ghaemi, M., Spreitz, B., & Friedrich, K. (1998). Usage of biomass gas for fuel cells by the SIR process. *Journal of power sources*, 71(1-2), 226-230.
- [24] Hacker, V., Fankhauser, R., Faleschini, G., Fuchs, H., Friedrich, K., Muhr, M., & Kordesch, K. (2000). Hydrogen production by steam-iron process. *Journal of Power Sources*, 86(1-2), 531-535.
- [25] Lachén, J., Herguido, J., & Peña, J. A. (2020). High purity hydrogen from biogas via steam iron process: Preventing reactor clogging by interspersed coke combustions. *Renewable Energy*, 151, 619-626.
- [26] Abdulkadir, I., & Aliyu, A. B. (2013). Some wet routes for synthesis of hematite nanostructures. *African Journal of pure and applied Chemistry*, 7(3), 114-121.

- [27] Atkinson, R. J., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1967). Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(3), 550-558.
- [28] Zhang, J., Rong, L. X., Liu, Y., & Dong, B. Z. (2003). SAXS study on the microstructure of Fe₂O₃ nanocrystal. *Materials Science and Engineering: A*, 351(1-2), 224-227.
- [29] Ksepko, E., Sciazko, M., & Babinski, P. (2014). Studies on the redox reaction kinetics of Fe₂O₃-CuO/Al₂O₃ and Fe₂O₃/TiO₂ oxygen carriers. *Applied energy*, 115, 374-383.
- [30] Kapelyushin, Y., Xing, X., Zhang, J., Jeong, S., Sasaki, Y., & Ostrovski, O. (2015). Effect of alumina on the gaseous reduction of magnetite in CO/CO₂ gas mixtures. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46(3), 1175-1185.
- [31] Kapelyushin, Y., Sasaki, Y., Zhang, J., Jeong, S., & Ostrovski, O. (2017). Formation of a Network Structure in the Gaseous Reduction of Magnetite Doped with Alumina. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 48(2), 889-899.
- [32] D. Losada Muñoz, Fabricación de materiales porosos con bajo contenido de sólidos mediante solidificación direccional, Trabajo Fin de Grado, Universidad de Sevilla, 2020
- [33] Pinto, P. S., Lanza, G. D., Ardisson, J. D., & Lago, R. M. (2019). Controlled dehydration of Fe(OH)₃ to Fe₂O₃: developing mesopores with complexing iron species for the adsorption of β-lactam antibiotics. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(2), 310-317.
- [34] Lee, Y., Nordin, M., Babu, S. S., & Farson, D. F. (2014). Effect of fluid convection on dendrite arm spacing in laser deposition. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 45(4), 1520-1529.
- [35] Li, F., Sun, Z., Luo, S., & Fan, L. S. (2011). Ionic diffusion in the oxidation of iron—effect of support and its implications to chemical looping applications. *Energy & Environmental Science*, 4(3), 876-880.